

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки: *Химия*

Образовательная программа: *Химия*

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Молекулярно-термодинамическое моделирование перфорации бислоя и образования пространственной сетки в растворах ионных поверхностно-активных веществ

Студент 2 курса

Емельянова Ксения Александровна

Уровень/ступень образования:

Магистратура

Научный руководитель:

проф., д.х.н., Викторов Алексей Исмаилович

Санкт-Петербург

2017

Оглавление

Введение	3
2. Литературный обзор	5
2.1. Молекулярно-термодинамические модели	5
2.2. Электростатический вклад в свободную энергию	6
2.3. Теоретическое описание перфораций	9
3. Теоретическая часть	12
3.1. Описание классической молекулярно-термодинамической модели	12
3.2. Предложенная модель перфорированного бислоя	14
4. Обсуждение результатов	16
4.1. Численное решение уравнения ЛПБ	16
4.2. Численный расчет электростатического вклада	20
4.3. Сопоставление значений потенциала, полученных при помощи численного решения и существующих аналитических аппроксимаций	21
4.4. Концентрационные области устойчивости агрегатов различных форм.....	23
4.5. Механизм стабилизации перфорации	25
4.6. Зависимость концентрационных зон стабильности агрегатов различных морфологий от температуры и молекулярных параметров ПАВ	30
Выводы	32
Благодарности	33
Список использованной литературы	34
Приложение	39
А. Вывод формулы для электростатического потенциала перфорации	39
Б. Вывод формулы для электростатического вклада в свободную энергию	44
В. Исследование угловой зависимости поверхностного потенциала	46

Введение

Молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ) амфифильны: в них принято выделять гидрофильную полярную голову и гидрофобный неполярный углеводородный хвост [1, 2]. Попадая в раствор, молекулы таких веществ при концентрациях выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ), образуют агрегаты различных геометрических форм. Для молекул ПАВ были экспериментально обнаружены сферические и цилиндрические агрегаты, а также агрегаты более сложных геометрий: перфорированные и неперфорированные плоские бислои и везикулы и пространственные сетки [3 - 6]. Форма и размер агрегата влияют на физико-химические и структурные свойства раствора. Способность систем к обратимому изменению своей структуры на мезомасштабе при изменении таких внешних условий как pH раствора, температуры, концентрации фонового электролита и при вводе различных добавок широко используется при решении прикладных инженерных задач [7]. Их круг очень широк и включает в себя производство топлива [8, 9], бытовой химии и косметики, создание "умных" материалов [10] и доставку лекарств [11, 12]. Экспериментальный подбор условий обычно требует больших временных и финансовых затрат. Поэтому высоко ценятся надежные методы прогнозирования структуры растворов.

Классические молекулярно-термодинамические модели, предложенные в конце 1990-х годов в работах Нагаражана и Рукенштейна [13 - 15], а также Бланкштайна [16, 17], имея в качестве входных данных молекулярные параметры вещества, позволяют предсказать ряд термодинамических и структурных характеристик образующихся в растворе агрегатов: свободную энергию, относительную стабильность и равновесный размер агрегатов различных геометрий. В качестве молекулярных параметров для ПАВ используются эффективная площадь полярной головы и длина углеводородного хвоста молекулы. Свободная энергия в таких моделях представляется как сумма вкладов: гидрофобного, поверхностного, деформационного, стерического и электростатического.

Для агрегатов сложных форм, таких как перфорированный бислой и пространственная сетка, применимость классических моделей весьма ограничена. Для

ионных ПАВ основной трудностью является отсутствие надежного аналитического описания электростатического вклада.

В работе [3] приведен обзор систем, в которых встречаются перфорированные бислои и везикулы: это смеси ионных и неионных ПАВ, фосфолипиды и блок-сополимеры. Образование перфорированных бислоев и пространственных сеток в растворах амфифильных систем было обнаружено экспериментально при помощи таких методов анализа структуры растворов, как криогенная трансмиссионная микроскопия (cryo-TEM) [18 - 21] и малоугловое рассеяние нейтронов (SANS) [22, 23]. Методами компьютерного моделирования изучались образование ионных каналов в липидной мембране [24] и перфорирование везикул [25].

Изначально интерес к теоретическому описанию перфораций в бислое был вызван экспериментальным подтверждением формирования круглых пор в клеточных стенках эритроцитов. Было показано, что размер пор зависит от ионной силы окружающего раствора [26]. Мотивированные этими результатами, авторы работ [27, 28] впервые предложили аналитические формулы для электростатического потенциала перфорации и электростатического вклада в свободную энергию. Для этого они получали решение линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана, рассматривая плоский, двумерный агрегат.

Целью данной работы стало развитие классической модели мицеллообразования для описания перфорированного бислоя и пространственной сетки на примере ионных ПАВ в растворе 1:1-электролита. В задачи работы входит:

- описание зависимости электростатического вклада в свободную энергию агрегации от размера и формы перфорации,
- установление механизма стабилизации перфораций и превращения бислоя в пространственную сетку,
- определение концентрационных областей фонового электролита, в которых стабильны эти структуры.

2. Литературный обзор

2.1. Молекулярно-термодинамические модели

Молекулярно-термодинамические модели позволяют предсказывать влияние молекулярных параметров вещества на термодинамические и структурные свойства раствора. Они основаны на представлениях феноменологической и статистической термодинамики и молекулярной физики. Как правило, в них вводятся эмпирические параметры. Благодаря своей относительной простоте, такие модели нашли широкое применение в расчетах, связанных с решением различных практических задач [7]. Рассмотрим кратко наиболее значимые молекулярно-термодинамические модели.

Тэнфорд [29, 30] описывал агрегативное равновесие, используя закон действующих масс и работая в приближении предельно разбавленного раствора. Он предложил разделить свободную энергию мицеллообразования на части, описывающие притяжение и отталкивание. Часть, связанная с притяжением, характеризовала гидрофобный эффект, который возникает из-за того, что углеводородные радикалы молекул ПАВ стремятся уменьшить свою площадь контакта с водой. Эта часть, в свою очередь, состояла из объемного и поверхностного вкладов. Объемный вклад было предложено оценивать из данных по растворимости углеводородов в воде и он не зависел от геометрических параметров мицеллы. Поверхностный вклад вычислялся как произведение площади границы раздела, приходящейся на одну молекулу ПАВ, и поверхностного натяжения. Отталкивание же возникало из-за взаимодействия полярных голов на поверхности мицеллы. Теория Тэнфорда качественно описывает зависимость ККМ и средних чисел агрегации от концентрации ПАВ и длины углеводородного хвоста. Свободная энергия в этой теории зависит от геометрии мицеллы только через площадь, приходящуюся на одну молекулу ПАВ в мицелле.

Нинхэм [31 - 33] развил модель Тэнфорда, предположив, что чтобы мицелла данной геометрической формы была стабильна, локальное значение площади на молекулу на всей поверхности мицеллы должно быть близко к оптимальному значению. Оптимальное значение площади на молекулу ПАВ можно определить из

условия минимума свободной энергии. Нинхэм также показал, что есть три возможные геометрии стабильных мицелл: сферическая, цилиндрическая и плоская.

Модель Нагаражана и Рукенштейна [13 - 15], которая более подробно описана в разделе 3, при вычислении свободной энергии агрегации учитывает также вклады, связанные с электростатическими взаимодействиями и с деформацией углеводородных хвостов молекул ПАВ при образовании мицеллы. В качестве оценки электростатического вклада используют приближенное решение линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана (ЛПБ). Модель была распространена для описания смесей ПАВ.

В модели Бланкштайна [16, 17, 34] учитывались те же вклады в свободную энергию, но дополнительно вводилась зависимость поверхностного натяжения от кривизны поверхности.

2.2. Электростатический вклад в свободную энергию

Для описания электростатических взаимодействий в растворах ионных ПАВ поверхность мицеллы рассматривается как заряженная граница раздела фаз, вокруг которой образуется двойной электрический слой. В качестве оценки электростатического вклада используют уравнение Пуассона-Больцмана (ПБ). Это трехмерное дифференциальное уравнение в частных производных, которое в общем случае не имеет аналитического решения. В работе [35] уравнение ПБ рассматривается для плоской, сферической и цилиндрической поверхностей с постоянной плотностью заряда в двух случаях: когда вокруг поверхности есть только противоионы и когда поверхность погружена в раствор 1:1-электролита. Аналитическое решение уравнения ПБ получено только для плоской поверхности и цилиндрической поверхности в случае присутствия противоионов. При низких значениях электростатического потенциала уравнение ПБ можно линеаризовать. Линеаризованное уравнение Пуассона-Больцмана (ЛПБ) имеет аналитическое решение для сферической, цилиндрической и плоской поверхностей, поэтому именно

его обычно используют для оценки электростатических взаимодействий в молекулярно-термодинамических моделях.

Был разработан подход для приближенного решения нелинеаризованного уравнения ПБ с использованием разложения свободной энергии в ряд по кривизне поверхности с точностью до членов первого или второго порядка малости. Подробный обзор и анализ приближенных решений уравнения ПБ проведены в работе [36].

Электростатический вклад вычисляют, интегрируя фундаментальное уравнение или рассматривая процесс заряжения Дебая [1, 2, 37, 38]. В работах [37, 38] показана эквивалентность этих методов (см. также [43]).

Рассматривая ионный гель, образованный диблок-сополимером, авторами работ [39 - 41] было впервые получено аналитическое выражение для электростатического потенциала заряженной седловой структуры. Для этого они предложили использовать приближенную одномерную формулу для Лапласиана. Применяя такой подход, в работах [42, 43] было получено аналитическое выражение для потенциала и свободной энергии элемента ветвления, образованного червеобразными мицеллами ионного ПАВ. Опишем рассуждения работ [42, 43] более подробно.

Для удобства уравнение ЛПБ было записано в безразмерных переменных $u = e_0 \phi / kT$ и $x = \kappa_D r$. При этом вводилось приближение, при котором уравнение ЛПБ рассматривается как квазиодномерное параметрическое уравнение [39 - 43] с эффективным углом θ^* (ур. 1):

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{m}{x} \frac{du}{dx} = u, \quad m = \frac{c + 2b \cos \theta^*}{c + b \cos \theta^*} \quad (1),$$

где ϕ - потенциал, e_0 - элементарный положительный заряд, k - постоянная Больцмана, T - температура, κ_D - обратная длина Дебая, u - безразмерный потенциал, x - координата в единицах длины Дебая, r - координата, θ^* - эффективный угол, c и b - большой и малый радиусы тора, соответственно. Уравнение (1) записывается точно при $m = 2$ для сферы, $m = 1$ для цилиндра и $m = 0$ для плоскости.

Граничными условиями служит равенство нулю производной потенциала в толще раствора и выполнение закона Гаусса на поверхности агрегата (ур. 2):

$$\left. \frac{du}{dx} \right|_{x=\infty} = 0, \quad \left. \frac{du}{dx} \right|_{x=x_0} = -t = -\frac{4\pi l_B \sigma}{e_0 \kappa}, \quad (2),$$

где x_0 - координата поверхности агрегата, t - приведенная поверхностная плотность заряда, l_B - длина Бьеррума, σ - поверхностная плотность заряда.

Таким образом, было получено выражение для электростатического потенциала (ур. 3).

$$u(x) = t \left(\frac{x_0}{x} \right)^p \frac{K_p(x)}{K_{p+1}(x_0)} \quad (3),$$

где $p = (m-1)/2$, K_p - модифицированная функция Бесселя 2-го рода порядка p . Было показано, что при выборе эффективного угла $\theta^* = \frac{3\pi}{4}$ аналитическое решение (ур. 3) лучше всего совпадает с численным решением уравнения ЛПБ.

Электростатический вклад в свободную энергию агрегации g_{ion} находят, интегрируя поверхностный потенциал u_0 по площади поверхности s и по поверхностной плотности заряда: $g_{ion} = \int_s ds \int_0^\sigma u_0 d\sigma$. В результате была получена аналитическая формула для электростатического вклада в свободную энергию, приходящегося на одну молекулу для элемента ветвления, образованного червеобразными молекулами ионного ПАВ (ур. 4).

$$\frac{g_{ion}}{kT} = \frac{1}{kT} \int_0^\sigma u_0 d\sigma = \frac{a\kappa_D}{4\pi l_B} \int_0^t u_0 dt = t^2 \frac{a\kappa_D}{8\pi l_B} \frac{K_p(x_0)}{K_{p+1}(x_0)} \quad (4),$$

где a - площадь, которую занимает одна молекула ПАВ в мицелле.

С. Мэй в работе [44] также описывал мицеллярное ветвление. Теория рассматривала тройное ветвление, образованное червеобразными агрегатами. Однако, теория не описывала зависимость электростатического вклада от солености раствора и молекулярных параметров ПАВ.

2.3. Теоретическое описание перфораций

Теоретическое описание перфораций в бислое проводилось в работах Беттертона и Бреннера [28] и С. Мэй [27]. Интерес авторов к этой теме был вызван экспериментальным подтверждением формирования пор с размером, зависящим от ионной силы окружающего раствора, в клеточных стенках эритроцитов [26].

В работе [28] рассматривается плоская заряженная мембрана, имеющая одинаковую плотность заряда σ с каждой стороны, в растворе соли. Отталкивание, возникающее между зарядами в мембране, способствует возникновению и росту разрыва в мембране. Если радиус разрыва (r) меньше толщины экранирующего слоя ($r < \kappa_D^{-1}$, где κ_D - обратная длина Дебая), тогда слой равномерно распределится над поверхностью мембраны, в том числе и над разрывом. Если же радиус разрыва много больше толщины экранирующего слоя ($r \gg \kappa_D^{-1}$), слой не будет экранировать область разрыва. Стабильность и рост поры зависит от баланса между линейным натяжением и электростатикой, а именно от соотношения величин γ , κ_D и r , где γ - поверхностное натяжение. В качестве меры стабильности поры авторы вводят безразмерную величину P - отношение линейного натяжения к электростатической энергии (ур. 5):

$$P = \frac{\varepsilon_w \kappa_D^2 \gamma}{\sigma^2} \quad (5),$$

где P - безразмерный параметр; ε_w - диэлектрическая проницаемость воды.

Для вычисления электростатической энергии было получено аналитическое решение линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана (ур. 6) при следующих граничных условиях: равенство нулю производной потенциала в толще раствора ($\partial_z \phi|_{z \rightarrow \infty} = 0$), выполнение закона Гаусса на заряженной поверхности ($\partial_z \phi|_{z=0} = -\frac{\sigma}{\varepsilon_w \varepsilon_0}$ при $x > r$) и симметрия системы внутри перфорации ($\partial_z \phi|_{z=0} = 0$ при $x < r$).

$$\phi(x, z) = \frac{\sigma}{\varepsilon_w \varepsilon_0 \kappa_D} e^{-\kappa_D z} - \frac{\sigma r}{\varepsilon_w \varepsilon_0} \int_0^\infty \frac{J_0(kx) J_1(kr)}{\sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} e^{-z \sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} dk \quad (6),$$

где ϕ - безразмерный электростатический потенциал перфорированного заряженного бислоя; ε_0 - диэлектрическая постоянная; r - радиус поры; J_0, J_1 - функции Бесселя 1-го рода нулевого и первого порядков, соответственно. Если поры нет ($r = 0$), в формуле присутствует только первое слагаемое - выражение для потенциала бесконечной заряженной плоскости.

При $P > 2,2$ линейное натяжение доминирует по сравнению с электростатикой для пор маленького радиуса и это заставляет поры схлопываться. При $P < 2$ доминирует электростатика и растут большие поры. При промежуточном значении P могут существовать метастабильные поры. В работе приведена диаграмма, показывающая области стабильных, метастабильных и нестабильных пор в зависимости от концентрации фонового раствора.

С. Мэй описывает возникновение пор в липидном бислое и механизм их стабилизации за счет анизотропных включений [27]. Свободная энергия поры в его модели, помимо линейного натяжения и электростатики, содержит также взаимодействие между включениями и мембраной. Включения из ПАВ стабилизируют пору за счет понижения поверхностного натяжения.

Рассматривается бесконечная заряженная липидная мембрана, содержащая круглую пору радиуса r . Образование поры вызывает структурную перестройку молекул липидов на краю мембраны: они формируют тороидальный край, чтобы избежать невыгодного взаимодействия между углеводородными хвостами молекул и водным раствором.

Для электростатического потенциала используется результат, полученный Беттертоном и Бреннером [28] для плоской заряженной мембраны (ур. 6). Этот потенциал представляет собой разность потенциалов плоской бесконечной мембраны без поры и заряженного диска радиуса r : $\phi(x, z) = \phi_\infty(z) - \phi_0(x, z)$, причем значения поверхностной плотности заряда мембраны и диска одинаковы. Электростатическая энергия U_{el} вычисляется по формуле (7):

$$U_{el} = -\frac{\pi\sigma^2 r^2}{\varepsilon_w \varepsilon_0 K_D} + \frac{2\pi\sigma^2 r^3}{\varepsilon_w \varepsilon_0} \int_0^\infty \frac{J_1(x)^2}{x\sqrt{x^2 + K_D^2} r^2} dx \quad (7)$$

В работах [27, 28] приводятся лишь конечные выражения для расчета электростатического потенциала (ур. 6) и электростатической энергии (ур. 7), комментарии к выводу формул отсутствуют. Подробный вывод этих выражений дается в настоящей работе. В Приложении А получена формула для потенциала (ур. 6); в Приложении Б выполнен переход от (ур. 6) к (ур. 7).

Модель для описания возникновения перфорации в бислое была также предложена в работе Бергстрёма [4]. Авторы изучали систему, содержащую смесь катионного и анионного ПАВ, методами SANS и cryo-ТЕМ и установили образование в ней перфорированных везикул и дисков. Было предложено моделировать перфорацию в бислое как отверстие с цилиндрическим краем. Авторы получили выражение для модуля упругости перфорированного бислоя с учетом электростатического вклада в приближении малой кривизны перфораций, т.е., по существу, для двумерной, а не трехмерной задачи.

Таким образом, задача нахождения электростатической энергии для перфорации в заряженном бислое была решена только для двумерного агрегата. В этой работе мы впервые рассматриваем электростатический вклад перфорации как трехмерную задачу.

3. Теоретическая часть

3.1. Описание классической молекулярно-термодинамической модели

В данной работе мы развили классическую модель Нагаражана и Рукенштейна [13 - 15] для описания образования перфораций в бислой и пространственной сетки. Согласно этой модели, свободная энергия агрегации g представляется как сумма вкладов (ур. 8):

$$g = g_{tr} + g_{def} + g_{int} + g_{rep} + g_{ion} \quad (8),$$

где g_{tr} - гидрофобный, g_{def} - деформационный, g_{int} - поверхностный, g_{rep} - стерический, g_{ion} - электростатический вклады.

Гидрофобный вклад g_{tr} , главная движущая сила агрегации, связан с переносом углеводородных хвостов молекул ПАВ из водного окружения в углеводородное - мицеллу. Предполагают, что ядро мицеллы состоит из чистого углеводорода с тем же числом атомов углерода, что и хвост молекулы ПАВ. Тогда можно оценить значение вклада по данным о растворимости углеводородов в воде для всех фрагментов цепи (ур. 9 - 11). Для того, чтобы получить гидрофобный вклад углеводородного хвоста, нужно сложить соответствующие значения для всех фрагментов цепи [13].

$$\frac{g_{tr}(CH_3)}{kT} = 3.38 \ln T + 4064/T - 44.13 + 0.02595T \quad (9)$$

$$\frac{g_{tr}(CH_2)}{kT} = 5.85 \ln T + 896/T - 36.15 - 0.0056T \quad (10)$$

$$\frac{g_{tr}(CH)}{kT} = -210.2069/T \quad (11)$$

Гидрофобный вклад не зависит от формы агрегата, поэтому его можно не рассматривать при сравнении свободных энергий агрегатов разных форм.

Деформационный вклад g_{def} связан с эластической деформацией углеводородных хвостов молекулы ПАВ. Когда образуется мицелла определенной формы и размера, полярные головы молекул ПАВ находятся на границе раздела, а

углеводородные хвосты вынуждены деформироваться, чтобы сохранить постоянную плотность в ядре агрегата. Для учета этого вклада используется выражение, полученное в рамках теории самосогласованного поля для растворов блоксополимеров в пределе сильной сегрегации полимерных цепей [45].

$$\frac{g_{def}}{kT} = B \frac{\pi^2}{80N} \left(\frac{r_i}{L}\right)^2 \quad (12),$$

где N - число сегментов в цепи, r_i - радиус агрегата, L - длина сегмента Куна, B - геометрический параметр, который для тора равен $(15\pi - 12b)/(3\pi - 4b)$, для сфер ($c = 0$, $b = r_{sph}$) $B = 3$, для цилиндров ($c \rightarrow \infty$, $b = r_{cyl}$) $B = 5$; для ламелл $B = 10$.

Полярные головы молекул ПАВ не могут полностью экранировать углеводородные хвосты от контакта с водой, поэтому нужно учитывать работу по образованию межфазной границы между неэкранированными фрагментами углеводородных хвостов и водным окружением - g_{int} . При этом предполагают, что углеводородные хвосты в мицелле полностью окружены другими хвостами. Свободная энергия образования межфазной границы на молекулу записывается по формуле (13):

$$g_{int} = \gamma(a - a_0) \quad (13),$$

где γ - межфазное натяжение между водой и углеводородом, a - площадь поверхности мицеллы, приходящаяся на одну голову молекулы ПАВ: для сфер $a = \frac{3V_s}{r_{sph}}$, для цилиндров $a = \frac{2V_s}{r_{cyl}}$, для ламелл $a = \frac{V_s}{r_{pl}}$; a_0 - площадь экранирования одной молекулой ПАВ. Величину a_0 в работе [13] оценивают, исходя из сравнения эффективной площади сечения головы молекулы ПАВ a_p (та площадь, которую голова молекулы занимает в мицелле, молекулярный параметр для данного ПАВ) и расстоянием между цепями алкана L , : при $a_p > L^2$ выбирают $a_0 = L^2$; при $a_p < L^2$, $a_0 = a_p$.

Стерическое отталкивание полярных голов, расположенных на поверхности мицеллы дает положительный вклад в энергию. Если считать их жесткими, то для

оценки стерического вклада g_{rep} можно использовать отталкивательную часть двумерного уравнения ван дер Ваальса (ур. 14):

$$\frac{g_{rep}}{kT} = -\ln\left(1 - \frac{a_p}{a}\right) \quad (14),$$

Для заряженных ПАВ возникает электростатический вклад g_{ion} . Он оценивается при помощи решения линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана.

3.2. Предложенная модель перфорированного бислая

Мы моделируем перфорацию в бислое как пору с тороидальным краем (рис. 1А). Когда три поры в бислое оказываются рядом, образуется элемент ветвления (рис. 1Б): фрагмент плоского бислая, обрезанный в форме криволинейного треугольника и заключенный между тремя одинаковыми частями тора. Площадь поверхности (ур. 15) и объем ветвления (ур. 16) можно выразить как сумму его плоской и тороидальных частей:

$$A_{jun} = 2c^2\left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}\right) + \pi b(\pi c - 2b) \quad (15)$$

$$V_{jun} = 2r_{pl}c^2\left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2}\right) + \pi b^2\left(\frac{\pi c}{2} - \frac{2b}{3}\right) \quad (16),$$

где A_{jun} - площадь поверхности, V_{jun} - объем элемента ветвления, r_{pl} - толщина оптимальной плоскости.

Такой геометрический объект был предложен в работах [42, 43] и используется в качестве структурного элемента при моделировании трехмерной пространственной сетки, образованной ветвящимися червеобразными агрегатами. Результаты, представленные в работах [42, 43, 46], показывают, что такая модель ветвления приводит к качественно верным результатам для описания поведения ветвящихся червеобразных агрегатов: они оказываются стабильны между неразветвленными цилиндрическими агрегатами и плоским бислом.

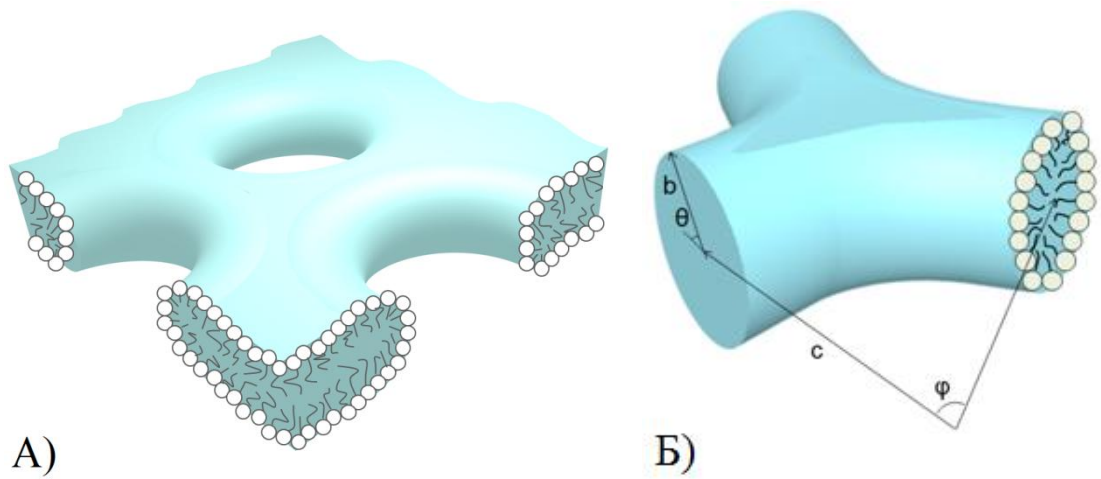


Рис. 1. Перфорированный бислой, в котором края поры имеют тороидальный край (А) и элемент ветвления, образованный тремя такими порами (Б); c и b - большой и малый радиусы тора, соответственно; θ и φ - углы в ортогональной системе координат.

Свободная энергия ветвления состоит из вкладов для плоской и тороидальной частей с учетом их объемных долей (ур. 17):

$$g_{jun} = g_{tor}\eta_{tor} + g_{pl}\eta_{pl}, \quad (17)$$

где g_{jun} , g_{tor} , g_{pl} - свободные энергии ветвления, тора и плоскости, соответственно; η_{tor} , η_{pl} - объемные доли тора и плоскости.

В данной работе мы применяем выражение для электростатического вклада в свободную энергию, полученное для открытого элемента тора при описании ветвлений (ур. 4) [42, 43] для моделирования перфораций в бислой и образования пространственных сеток.

4. Обсуждение результатов

4.1. Численное решение уравнения ЛПБ

Для того, чтобы проверить модель и определить границы ее применимости, мы получили численные решения уравнения ЛПБ в программном пакете Comsol Multiphysics 4.3b для различных геометрий. Мы рассмотрели поведение электростатического потенциала для заряженного тора и перфорации в плоском заряженном бислое при разных значениях поверхностной плотности заряда t и соотношениях большого и малого радиусов тора (c/b).

Всюду при представлении результатов численных расчетов использовались параметры b , c в приведенных величинах: $b = \tilde{b} \kappa_D$ и $c = \tilde{c} \kappa_D$, где \tilde{b} и \tilde{c} - радиусы тора в [м], b и c - приведенные величины, измеряемые в единицах длины Дебая. Величина длины Дебая [нм] связана с концентрацией фонового электролита: $\kappa_D^{-1} \approx \frac{0,304}{\sqrt{csalt}}$, где $csalt$ - концентрация 1:1-электролита, измеряемая в [моль]. Параметр t - безразмерная поверхностная плотность заряда (см. ур. 2). Так, для ПАВ с числом атомов углерода в интервале от 12 до 18 длина l_s полностью растянутого углеводородного хвоста принимает значения от 1,7 до 2,4 нм [13]. При этом, площадь, приходящаяся на заряженную голову ПАВ ($a = \frac{3v_s}{l_s}$, сферические мицеллы) составляет около 0,6 нм² и увеличивается при меньшем растяжении хвоста (1,3 нм² при вдвое меньшем растяжении хвоста). Значение $t = 5$ при меняющемся солевом фоне от 1мМ до 1М приводит к значениям площади на голову от 17,4 до 0,55 нм². Перфорации бислоя и образование пространственных сеток экспериментально наблюдаются при высокой концентрации соли. С учетом изложенного, мы выбрали значения приведенных параметров $b = 0,5$, c/b от 1,2 до 12, $t = 1$ или $t = 5$ при численных расчетах.

На рис. 2 представлено распределение электростатического потенциала в трехмерных модельных ячейках для перфорации и тора, которые мы использовали при численном решении уравнения ЛПБ.

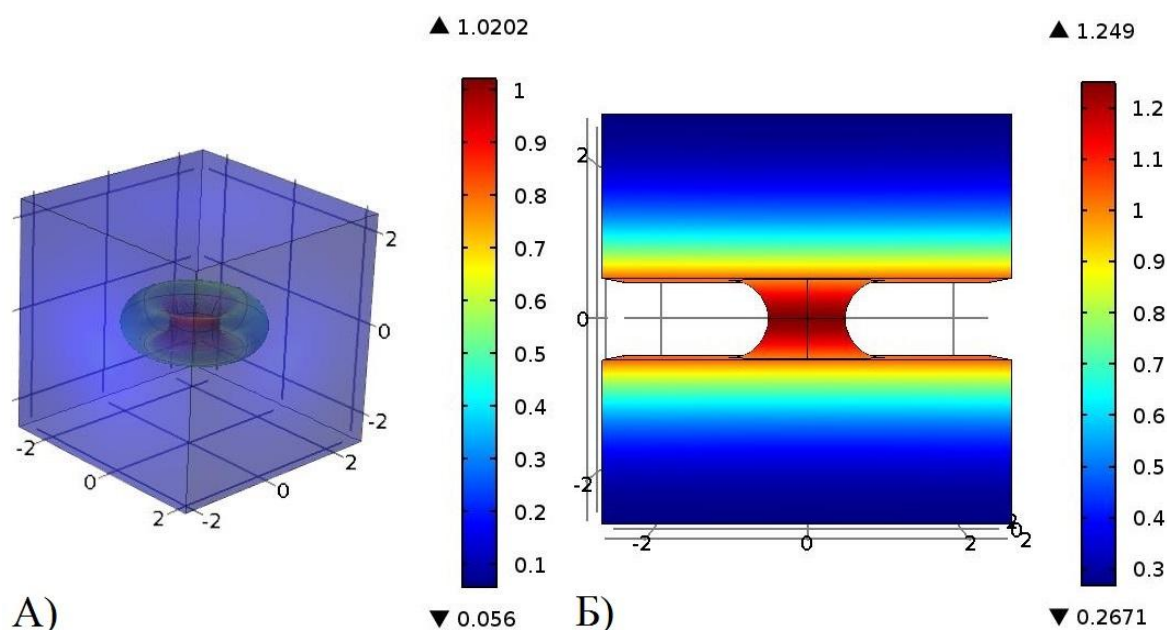


Рис. 2. Распределение электростатического потенциала, полученное при помощи численного решения уравнения ЛПБ в программном пакете Comsol для тороидальной геометрии (А) и перфорации (Б). $t = 1$, $c = 1$, $b = 0,5$.

При проведении расчетов большое внимание уделялось построению сетки: требовалось задавать размер ячейки, достаточный для того, чтобы потенциал затухал на границе (в толще раствора). Мы столкнулись с тем, что в центре ячейки для получения точных значений без биений требовалось бóльшая плотность сетки, тогда как на границах ячейки плотная сетка вызывала лишь большие временные затраты и не влияла на точность вычислений. Для того, чтобы решить задачу с построением достаточно надежной сетки, мы использовали функцию Adaptive mesh refinement, которая позволяет программе самой измельчать сетку в тех точках, где решение меняется быстро и требуется большая точность вычислений и, наоборот, строить более грубую сетку там, где решение меняется медленно.

На рис. 3 приведено распределение потенциала в двумерном сечении плоскостью, содержащей ось тора (xz). На рис. 3А и 3Б рассмотрен случай малого отношения радиусов тора $c/b = 1,5$, когда образуется узкая пора. Рис. 3В и 3Г иллюстрируют случай большой поры, $c/b = 3$.

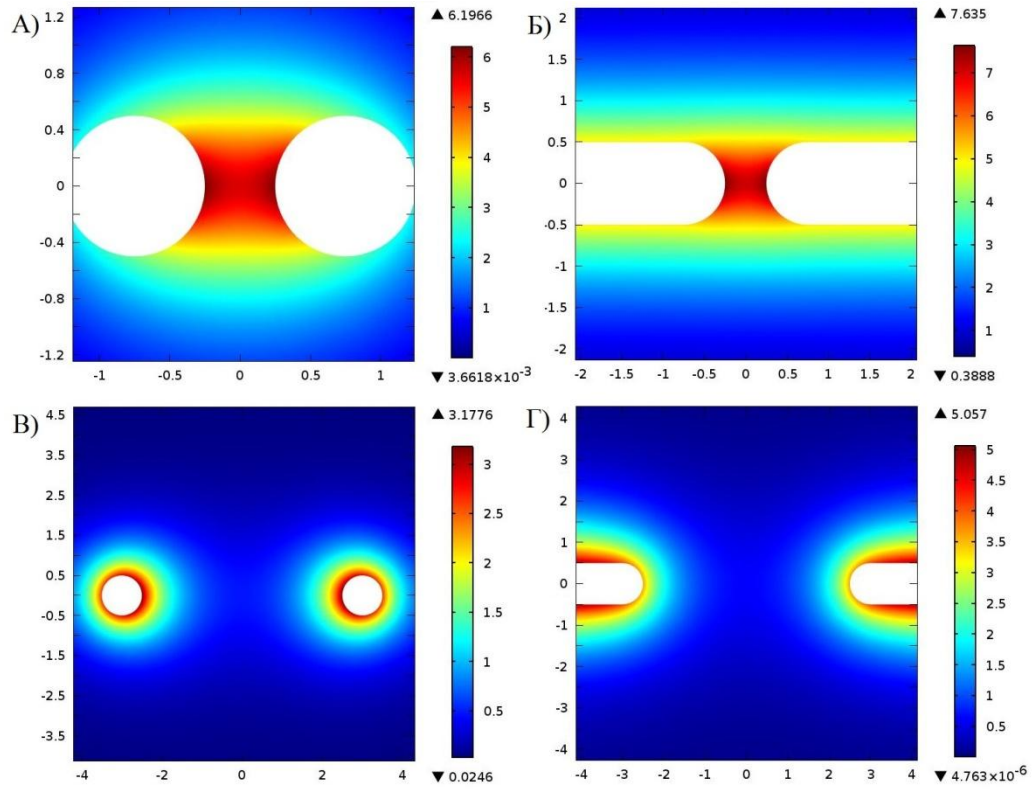


Рис. 3. Распределение потенциала в двумерном сечении плоскостью xz для заряженных тора (А, В) и перфорации (Б, Д). $t = 5$, $b = 0,5$ (А - Г), $c = 0,75$ (А, Б), $c = 3,0$ (В, Г).

Для узких перфораций мы ожидали увидеть в центре влияние перекрытия двойных электрических слоев от противоположных заряженных стенок тора. Видно, что для перфорации значение потенциала выше, чем для тора, но качественный вид зависимости сохраняется: потенциал достигает максимального значения в центре, при $\theta = \pi$.

В случае больших перфораций мы получили качественное отличие в поведении потенциала: на значение потенциала существенное влияние оказывает соседство с заряженной плоскостью. При $\theta = \pi$ для перфораций большого диаметра наблюдается минимум. Чтобы понять, начиная с какого соотношения c/b становится необходимо учитывать влияние плоскости, мы построили угловые зависимости поверхностного потенциала при разных соотношениях радиусов тора c/b (рис. 4). Более подробные результаты приведены в Приложении В.

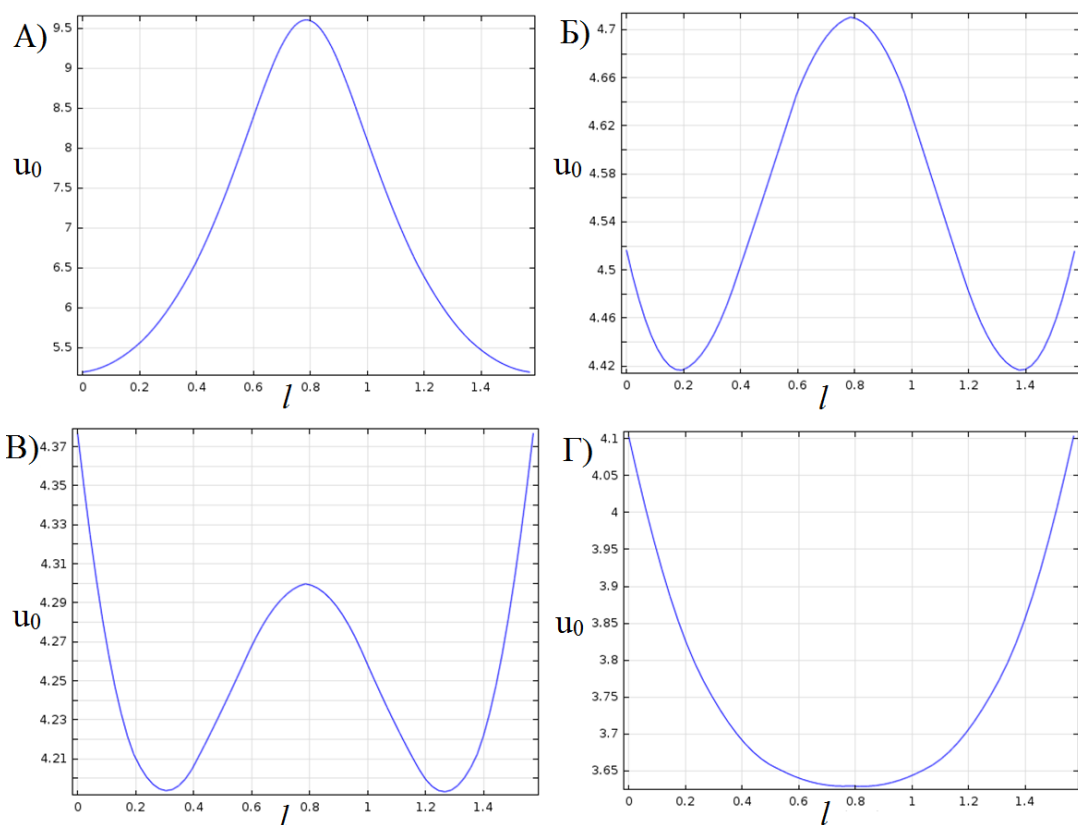


Рис. 4. Угловая зависимость поверхностного потенциала (u_0) для перфорации в заряженном бислое; l - координата дуги, вдоль которой изменяется угол в перфорации: $l = 0$ при $\theta = \pi/2$. $t = 5$, $b = 0,5$; $c = 0,6$ (А), 1,5 (Б), 1,8 (В), 3,0 (Г).

Из рис. 4 видно, что для перфораций с малым диаметром, до соотношения $c/b \approx 2$, качественно угловые зависимости поверхностного потенциала такие же как для заряженного тора. Затем, на краях, примыкающими к заряженной плоскости, появляются локальные максимумы, которые уже при $c/b = 3,5$ дают w-образную форму графика. При дальнейшем увеличении радиуса перфорации значения поверхностного потенциала на краях становится выше, чем в центре тора. Наконец, при $c/b = 6$, в центре тора, при $\theta = \pi$, наблюдается минимум поверхностного потенциала.

Таким образом, результаты, полученные при численном решении уравнения ЛПБ, показывают, что для перфораций большого радиуса (от $c/b = 2$) необходимо учитывать влияние плоскости на значение электростатического потенциала. Также важен учет перекрывания двойных электрических слоев для перфораций малого диаметра.

4.2. Численный расчет электростатического вклада

При помощи численного интегрирования по объему, выполненного в программном пакете Comsol Multiphysics 4.3b, мы нашли значения электростатического вклада в свободную энергию агрегации для перфорации в заряженном бислое и заряженной плоскости. Электростатический вклад можно получить по формуле (18) [43]:

$$U_{el} = \frac{\varepsilon_0}{2} \int_V (\nabla u + u)^2 dV \quad (18)$$

Чтобы сравнить полученные значения электростатического вклада для плоскости и перфорации, мы отнормировали их на единицу площади поверхности агрегата и на одну молекулу ПАВ: $\frac{U_{el,pl}}{2(hc)^2}$ для плоскости и $\frac{U_{el,hole}}{2((hc)^2 - \pi c^2 + \pi b(\pi c - 2b))}$ для перфорации, где hc - сторона ячейки. Сравнение проводилось для модельных ячеек одинакового размера. Результаты приведены на рис. 5.

Для плоскости мы получили прямую, так как энергия плоскости не зависит от c , а b взята постоянной величиной ($b = 0,5$). Кривая для перфораций лежит выше прямой для плоскости при малых c/b , имеет минимум при $c/b \approx 4$, затем, с увеличением c , электростатический вклад снова растет. Это означает, что если рассматривать только электростатический вклад, образование перфораций малого радиуса (до $c/b = 2$) невыгодно по сравнению с неперфорированной плоскостью. Наоборот, перфорации большого радиуса оказываются энергетически выгоднее.

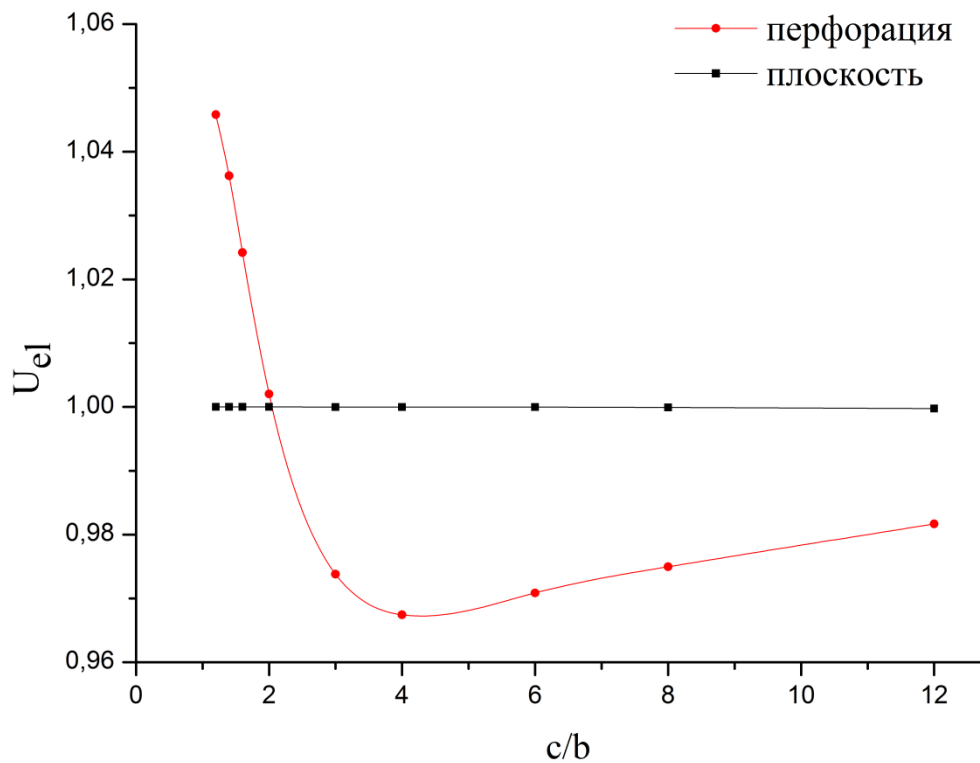


Рис. 5. Зависимость электростатического вклада для заряженной плоскости (черные квадраты) и перфорации в заряженном бислое (красные точки) от соотношения радиусов c/b .

4.3. Сопоставление значений потенциала, полученных при помощи численного решения и существующих аналитических аппроксимаций

Получив численное решение уравнения ЛПБ при разных значениях плотности заряда t и соотношениях c/b , мы установили важные особенности в поведении поверхностного потенциала: изменение формы угловой зависимости при увеличении диаметра перфорации и повышение, по сравнению с заряженным тором, значения потенциала для перфораций малого диаметра вследствие перекрывания двойных электрических слоев. Мы решили проверить, насколько точно существующие аналитические модели [27, 28] и [42, 43] позволяют описать поведение потенциала для перфорации в заряженном бислое.

В работах [42, 43] было получено выражение для потенциала, записанное через отношение функций Бесселя (ур. 3). В работе [28] предложено решение для потенциала перфорации в виде разности между вкладом для бесконечного плоского неперфорированного бислоя и заряженного диска радиуса r (ур. 6). Подставив $t = \frac{\sigma}{\varepsilon_w \varepsilon_0 \kappa_D}$, можно записать формулу (6) для потенциала в виде (ур. 19). Также мы записали (ур. 7) в единицах площади на одну молекулу ПАВ (ур. 20).

$$u(x) = t - t\kappa_D r \int_0^\infty \frac{J_0(kx)J_1(kr)}{\sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} dk \quad (19)$$

$$\frac{U_{el}a}{\pi r^2} = -t + 2t\kappa_D r \int_0^\infty \frac{J_1(x)^2}{x\sqrt{x^2 + (\kappa_D r)^2}} dx \quad (20)$$

В выражении для потенциала, полученном в работе [28] для двумерной задачи, присутствует величина r , радиус заряженного диска, что вызывает вопрос в случае решения трехмерной задачи для заряженного тора: какой радиус следует выбрать, c или $(c-b)$. На рис. 6 приведены графики угловых зависимостей поверхностного потенциала, полученные по формуле (3) и по формуле (19) при $r = c$ и $r = (c-b)$. Также нанесены данные численного решения уравнения ЛПБ.

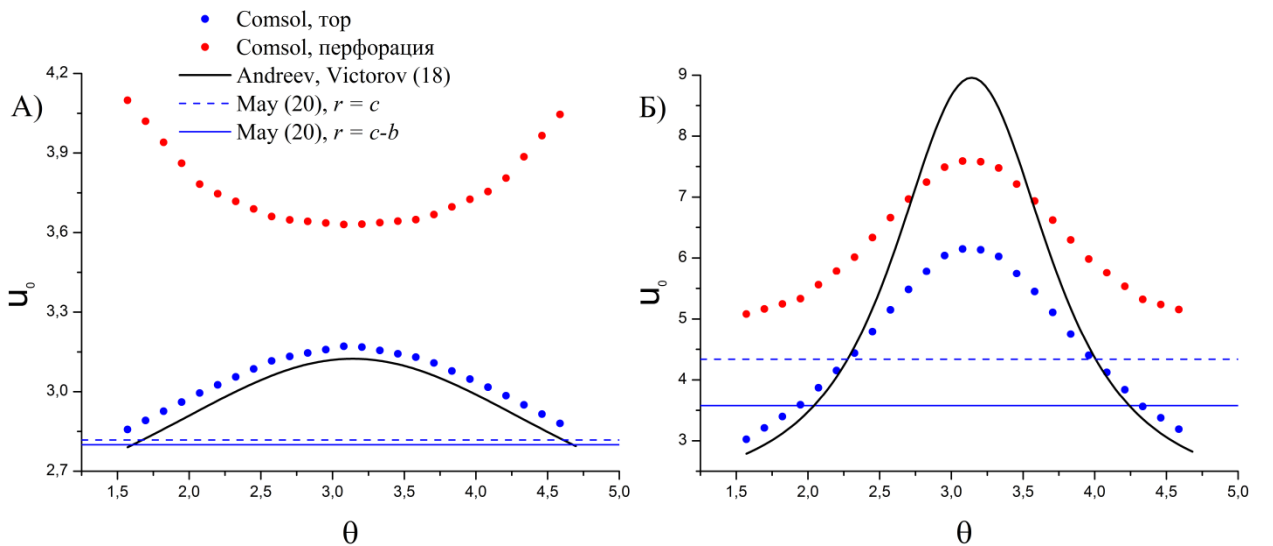


Рис. 6. Угловые зависимости поверхностного потенциала (u_0) при $b = 0,5$, $t = 5$. Точками показано численное решение уравнения ЛПБ: красным - для перфорации в заряженном бислое, синим - для заряженного тора. Линиями показаны результаты, полученные по аналитическим формулам: черным - по формуле (3) [42, 43], синим

сплошным - по формуле (19) при $r = c$, синим пунктиром - по формуле (19) при $r = c - b$ [27, 28]. А) для $c = 3$, Б) для $c = 0,75$.

Потенциал, полученный в работах [27, 28] (ур. 19), не зависит от угла, так как рассматривалась плоская, а не трехмерная задача. Для перфораций маленького диаметра этот потенциал при $r = c - b$ позволяет с хорошей точностью получить среднее значение потенциала для заряженного тора; при $c/b = 3$ совпадает с численным решением на краях тора и потенциалом (3). С увеличением радиуса перфорации потенциал (ур. 19) и при $r = c$, и при $r = c - b$, приводит к заниженным, по сравнению с численным решением, результатам.

Потенциал, разработанный для открытого элемента тора (ур. 3) в работах [42, 43], содержит угловую зависимость, которая качественно удовлетворяет численному решению для перфораций небольшого диаметра. Однако, полученное решение уравнения ЛПБ не описывает влияния заряженной плоскости на распределение потенциала внутри перфорации для пор большого диаметра, а также приводит к завышенным результатам для пор с маленьким диаметром из-за того, что не учитывает влияния перекрывания двойных электрических слоев.

Мы выбрали потенциал (ур. 3) при $\theta^* = 3\pi/4$ и выражение для электростатического вклада (ур. 4) для того, чтобы качественно описать поведение модельной системы ионного ПАВ в растворе 1:1-электролита.

4.4. Концентрационные области устойчивости агрегатов различных форм

В качестве модельной системы мы выбрали систему $C_{nC}TAV - KBr - H_2O$, где $C_{nC}TAV$ - это алкилтриметиламмоний бромид, ионный ПАВ. В ходе исследования мы рассмотрели сферические и цилиндрические (ветвящиеся и неветвящиеся) агрегаты, а также плоские перфорированные и неперфорированные структуры (ламеллы). На рис. 7 приведен график зависимости свободной энергии агрегации в единицах kT в расчете на одну молекулу ПАВ от c/l_s , большого радиуса тора в единицах полностью растянутого углеводородного хвоста молекулы $C_{nC}TAV$, при последовательном

увеличении солевого фона. Молекулярные параметры для молекулы СТАВ ($n_C = 16$, $a_p = 0,54 \text{ нм}^2$) были взяты из работы [13].

На рис. 7 прямые линии соответствуют значениям свободной энергии для агрегатов различных форм и оптимальных размеров. При низкой концентрации фонового электролита самой стабильной формой агрегата является сферическая (не показано на рис. 7). На левом графике, при 190 ммоль KBr, энергия минимальна для бесконечных цилиндрических агрегатов. Из них могут формироваться либо неветвящиеся цилиндры (если энергия образования сферического окончания цилиндра меньше энергии образования ветвления - см. 190 ммоль на рис. 7), либо ветвящиеся червеобразные агрегаты, как при 260 ммоль. На правом графике рис. 7, при 324,8 ммоль и выше, наиболее стабильной морфологией является ламелла, плоский неперфорированный бислой. Этому предшествует узкий концентрационный интервал, в котором глубокий минимум для свободной энергии тора стабилизирует образование перфораций (см. 324,55 ммоль).

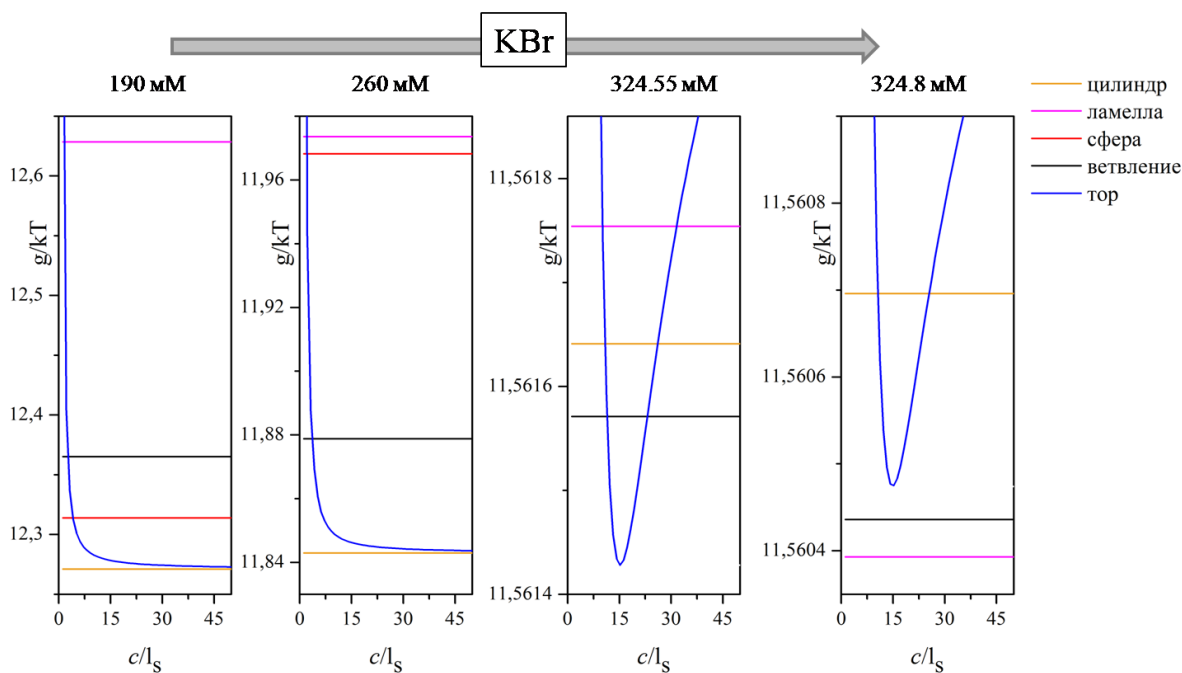


Рис. 7. Зависимость свободной энергии от большого радиуса тора c в единицах полностью растянутого хвоста молекулы ПАВ, l_s , при увеличивающейся концентрации фонового электролита для системы $C_{16}TAV - KBr - H_2O$ при $T = 298 \text{ K}$. Прямые линии соответствуют значениям свободной энергии для агрегатов разных

форм и оптимальных размеров, кривая показывает зависимость свободной энергии для тора с оптимальным малым радиусом, b , от c .

Стоит отметить, что в рамках нашего подхода концы ветвления лежат в одной плоскости с центральным фрагментом бислоя, тогда как для реальной структуры они выходят из плоскости. Используя такую модель, мы не можем отличить область стабильного перфорированного бислоя от области, где стабильна пространственная сетка.

Полученная последовательность смены морфологий качественно согласуется с имеющимися экспериментальными данными [3, 5].

4.5. Механизм стабилизации перфорации

Перфорированный бислой и пространственная сетка стабилизируются в очень узком концентрационном интервале (ширина интервала составляет примерно 0,3 ммоль при 298 К, см. рис. 7). Образование таких структур является результатом тонкого баланса действия различных вкладов в свободную энергию агрегации. Рис. 8 иллюстрирует, насколько мала разница между энергиями тора и плоскости в области, где происходит стабилизация интересующих нас структур.

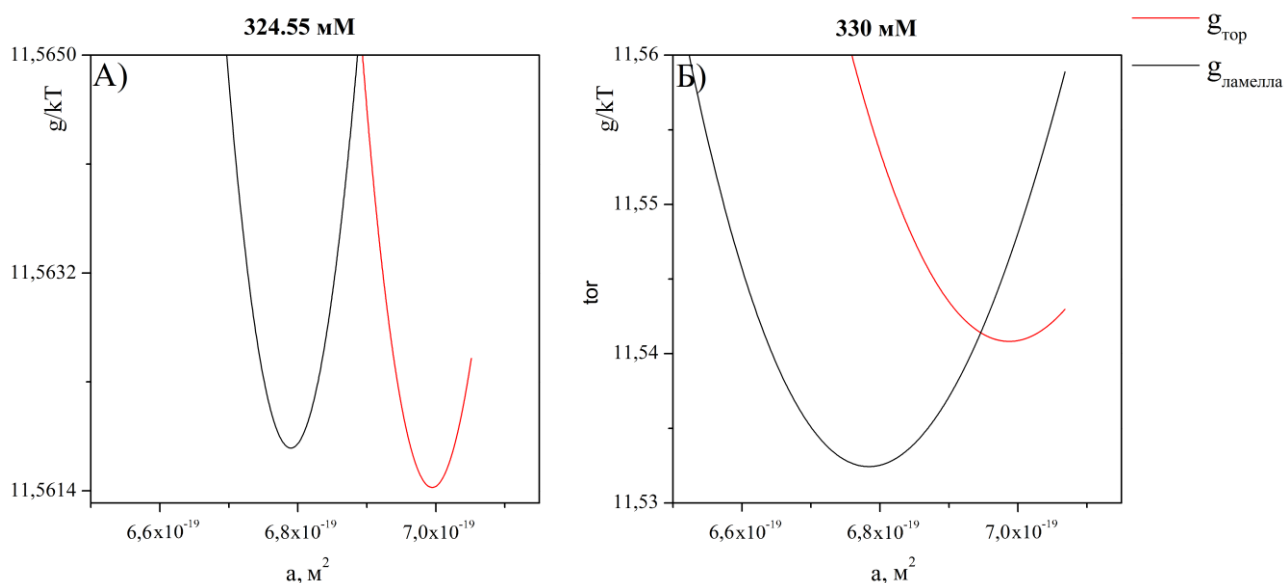


Рис. 8. Зависимость свободной энергии агрегации для тора и плоскости от площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ, при разных концентрациях фонового электролита. А) 324,55 ммоль, стабилен тор; Б) 330 ммоль, стабильна неперфорированная ламелла.

В этом разделе мы описываем механизм стабилизации тора по сравнению с плоским бислоем, что приводит к перфорированию бислоя и образованию сетки. Для этого мы исследовали зависимости различных вкладов в свободную энергию от площади, приходящейся на одну молекулу ПАВ в мицелле, a . Стоит отметить, что при заданном значении a от формы агрегата зависят только деформационный и электростатический вклады, тогда как поверхностный и стерический одинаковы для мицелл разных геометрий. Мы рассматривали две концентрации фонового электролита: при которой минимумом энергии обладает тор (324,55 ммоль) и при которой стабилизируется плоскость (330 ммоль).

На рис. 9 пунктирными линиями представлена зависимость суммы электростатического и поверхностного вкладов для тора (красным) и плоскости (черным) от площади на молекулу, a . При низких значениях a образование плоскости более выгодно, затем линии для тора и плоскости пересекаются в одной точке и при более высоких a тор становится стабильнее. Учитывая, что поверхностный вклад не зависит от геометрии агрегата, можно сделать вывод, что формы кривых - это результат действия электростатики. При высоких площадях, то есть малых значениях толщины бислоя, плоскости выгоднее образовать тороидальный край с положительной кривизной, в котором головы молекул ПАВ находятся дальше друг от друга и, соответственно, электростатический вклад становится меньше.

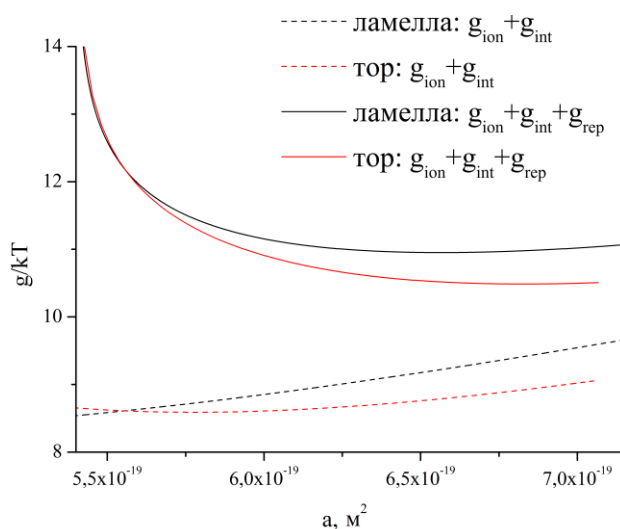


Рис. 9. Зависимость комбинаций различных членов в свободную энергию агрегации для тора и плоскости от a , площади на голову молекулы ПАВ. Черные линии соответствуют плоскости, красные - тору. Сплошные линии - сумма электростатического, поверхностного и стерического членов, пунктирные - электростатического и поверхностного членов. Концентрация фонового электролита 324,55 мМ (А) или 330 мМ (Б).

Сплошные линии на рис. 9 соответствуют сумме стерического, электростатического и поверхностного вкладов. При низких площадях стерический вклад крайне невыгоден как для тора, так и для плоскости, потому что головы молекул ПАВ имеют большой радиус и между ними возникает сильное отталкивание. Учет стерического вклада объясняет, почему плоскость не стабилизируется при низких значениях a .

Наличие узкой области концентраций, при которой стабилизируется тор, можно объяснить балансом электростатического и деформационного вкладов. На рис. 10 приведены зависимости разности вкладов для тора и плоскости (всюду из плоскости вычитали тор): кривая 1 соответствует разности полных свободных энергий, кривая 2 - деформационных вкладов, кривая 3 - сумм электростатического, поверхностного и стерического вкладов. Кривая 3 растет из-за того, что электростатический член для тора становится выгоднее с увеличением a . Кривая 2 всюду отрицательна. Деформационный вклад для плоскости меньше, чем для тора, потому что в торе хвосты молекул ПАВ растянуты сильнее, чем в плоскости.

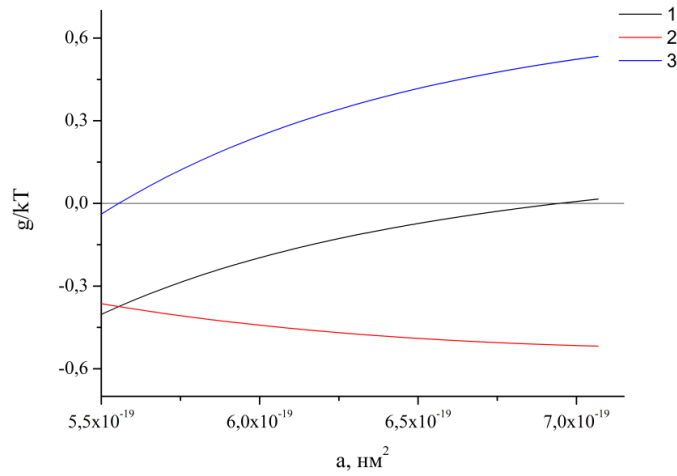


Рис. 10. Разностные значения вкладов (везде из плоскости вычитали тор): 1 - полная свободная энергия, 2 - деформационный член, 3 - сумма электростатического, поверхностного и стерического членов.

Это можно показать аналитически, сравнив формулы для деформационных вкладов для тора и плоскости (уравнения 21 и 22):

$$g_{def}^{pl} = 10 \frac{\pi^2}{80N_B} \left(\frac{b_{pl}}{a} \right)^2 \quad (21)$$

$$g_{def}^{tor} = \frac{15\pi - 12b_{tor}}{3\pi - 4b_{tor}} \frac{\pi^2}{80N_B} \left(\frac{b_{tor}}{a} \right)^2 \quad (22)$$

Если выразить b_{tor} через b_{pl} , можно получить уравнение (23):

$$g_{def}^{pl-tor} = 10 - \frac{15\pi/b - 12}{3\pi/b - 4} \left(\frac{\pi/b - 2}{\pi/2b - 2/3} \right)^2 \quad (23)$$

На рис. 11 видно, что деформационный вклад для плоскости всюду выгоднее, чем для тора.

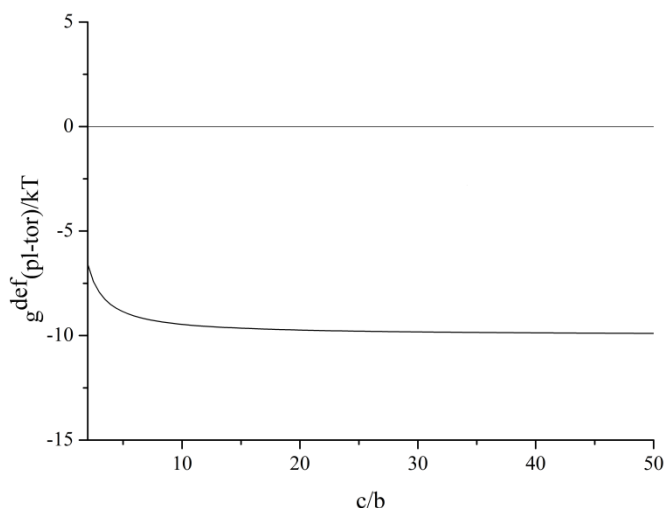


Рис. 11. Аналитическая зависимость разности деформационных членов для плоскости и тора от c/b .

И при концентрации 330 ммоль, и при концентрации 324,55 ммоль за счет выигрыша в электростатике в узкой концентрационной области при высоких значениях a должен стабилизироваться тор. Однако, следует помнить, что помимо баланса различных вкладов в свободную энергию, нужно также учитывать оптимальный размер агрегата. В случае с более низкой концентрацией электролита (324,55 ммоль) тор остается стабильной морфологией, так как электростатика для тора побеждает деформацию и образуется тор с оптимальным a . В случае с концентрацией выше (330 ммоль) выигрыша в электростатике не хватает и образуется плоскость с меньшим значением площади на голову. На рис. 12 представлена кривая 3 (см. рис. 10) в более крупном масштабе для двух концентраций, точками нанесены значения оптимальных a для тора и плоскости, также приведены качественные кривые для тора и плоскости. Пунктиром показано, что точка соответствует минимуму на кривой.

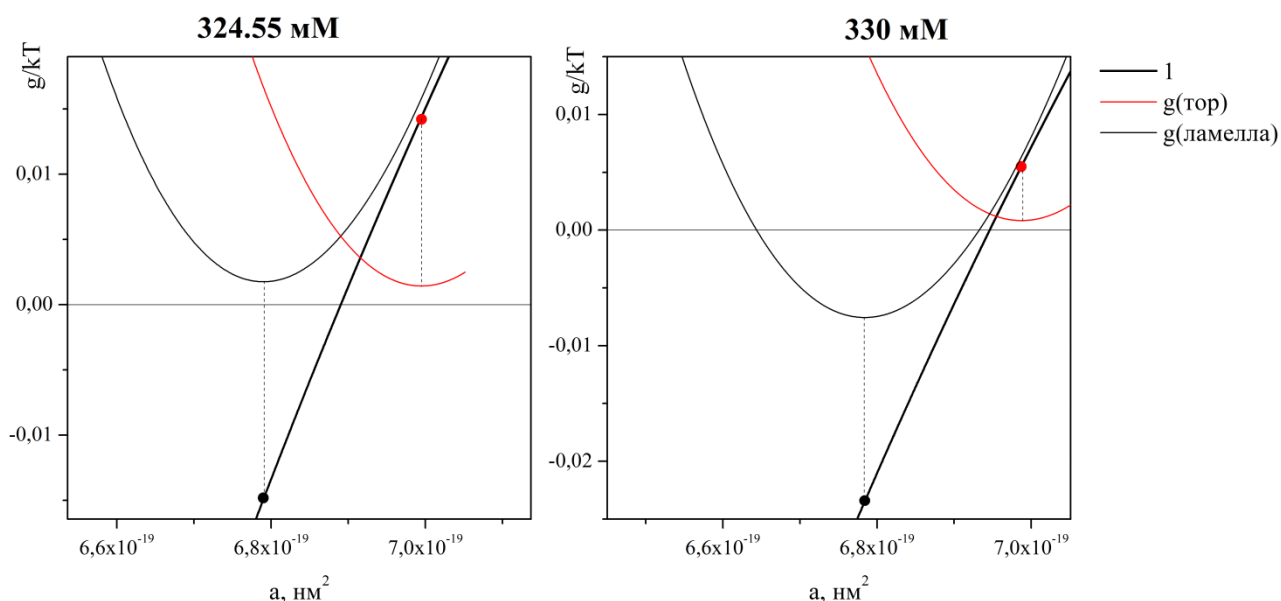


Рис. 12. Свободные энергии плоскости ($g_{\text{ламелла}}$) и тора ($g_{\text{тор}}$) и их разность (кривая 1). На левом рис. значения свободных энергий уменьшены на $11,56/kT$, на правом рис. - на $11,54/kT$. Точками обозначены оптимальные значения a для плоскости и тора.

4.6. Зависимость концентрационных зон стабильности агрегатов различных морфологий от температуры и молекулярных параметров ПАВ

Мы провели исследование концентрационных областей стабильности агрегатов разных форм, как описано в п. 4.4, выбирая разные значения температуры и молекулярных параметров ПАВ.

Рис. 13 иллюстрирует влияние температуры и молекулярных параметров ПАВ на концентрационные области устойчивости агрегатов разных морфологий. Концентрационные интервалы сдвигаются в сторону более высокой солености при увеличении площади головы молекулы ПАВ и уменьшении температуры и длины хвоста. Увеличение температуры и длины хвоста приводит к сужению интервалов, также как и уменьшение площади головы.

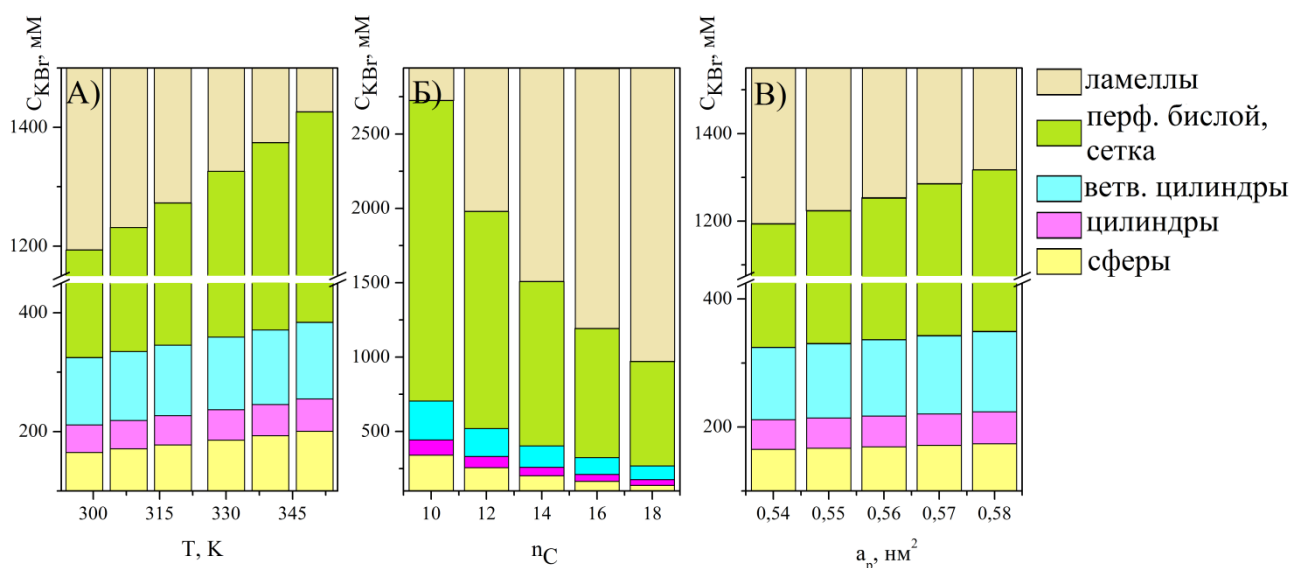


Рис. 13. Области концентраций KBr, в которых стабильны различные структуры. Система $C_{nC}TAB - KBr - H_2O$ ($n_C = 10 \div 18$). А) Зависимость от температуры; $n_C = 16$, $a_p = 0,54 \text{ nm}^2$. Б) Зависимость от количества атомов углерода в хвосте ПАВ; $T = 298 \text{ K}$, $a_p = 0,54 \text{ nm}^2$. В) Зависимость от площади на голову в молекуле ПАВ; $T = 298 \text{ K}$, $n_C = 16$.

Выводы

1. Классическая молекулярно-термодинамическая модель мицеллообразования [13 - 15] впервые была распространена для описания перфорированного бислоя и пространственной сетки, образованных ионным ПАВ в растворе 1:1-электролита.

2. На основании анализа существующих аналитических моделей для описания образования перфорации в бислое [27, 28] и [42, 43] в качестве электростатического потенциала для перфорации была выбрана формула (3), полученная ранее для фрагмента открытого тора [42, 43].

3. Сопоставление решений, полученных по аналитическому уравнению (3), с численным решением уравнения ЛПБ позволило определить границы применимости модели. Численное решение показало качественное отличие в поведении угловой зависимости поверхностного потенциала для перфорации малого и большого диаметров. Сильное влияние заряженной плоскости на распределение потенциала в центре перфорации может привести к большой погрешности в энергии ветвления при использовании аддитивной схемы расчета, когда энергия ветвления складывается из энергий плоской и тороидальных частей.

4. Для модельной системы $C_{nC}TAV - KBr - H_2O$ были найдены области концентраций соли, при которых стабильны сферические, цилиндрические (в том числе, ветвящиеся) и плоские агрегаты, а также образуются стабильные перфорированные плоские бислои и пространственные сетки. Было исследовано, как сказывается на солевых интервалах изменение температуры и молекулярных параметров ПАВ. Полученные данные по смене стабильных морфологий при увеличении солевого фона находятся в качественном согласии с имеющимися экспериментальными данными [3, 5].

Благодарности

Автор выражает благодарность Ресурсному центру "Вычислительный центр" Санкт-Петербургского государственного университета (РЦ ВЦ СПбГУ) за доступ к программному пакету Comsol Multiphysics 4.3b, а также Российскому Научному Фонду (РНФ) за финансовую поддержку (проект № 12.53.907.2016).

Список использованной литературы

- [1] Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ.- СПб.: Наука, 1992. -280 с.
- [2] Rusanov, A.I. Micellization in surfactant solutions. -Reading, M.A.: Harwood Academic Publishers, 1997.
- [3] Almgren, M. Stomatosomes: perforated bilayer structures. *Soft Matter*. **2010**, 6, 1383-1390.
- [4] Bergström, L.M.; Skoglund, S.; Edwards, K.; Eriksson, J.; Grillo, I. Spontaneous transformations between surfactant bilayers of different topologies observed in mixtures of sodium octyl sulfate and hexadecyltrimethylammonium bromide. *Langmuir*. **2014**, 30, 3928-3938.
- [5] Danino, D.; Bernheim-Groswasser, A.; Talmon, Y. Digital cryogenic transmission electron microscopy: an advanced tool for direct imaging of complex fluids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2001**, 183-185.
- [6] Викторов, А.И.; Вознесенский, М.А.; Сафонова, Е.А. *Успехи химии*. **2015**, 84, 693-711.
- [7] Victorov, A.I. Molecular thermodynamics of soft self-assembling structures for engineering applications, *J. Chem. Technol. Biotechnol*. **2015**, 90, 1357–1363.
- [8] Maitland, G.C. Oil and gas production. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. **2000**, 5, 301-311.
- [9] Chen, F.; Wu, Y.; Wang, M.; Zha, R. Self-assembly networks of wormlike micelles and hydrophobically modified polyacrylamide with high performance in fracturing fluid application. *Colloid Polym Sci*. **2015**, 293, 687-697.
- [10] Chu, Z.; Dreiss, C.A.; Feng, Y. Smart wormlike materials. *Chem Soc Rev*. **2013**, 42, 7174-7203.
- [11] Althans, D.; Enders, S. Investigation of the swelling behaviour of hydrogels in aqueous acid or alkaline solutions. *Mol Phys*. **2014**, 112, 2249-2257.

- [12] Jibry, N.; Heenan, R.K.; Murdan, A. Amphiphilic gels for drug delivery: formulation and characterization. *Pharmaceutical research*. **2004**, *21*, 1852-1861.
- [13] Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. Self-assembled systems // In "Equations of state for fluids and fluid mixtures". Eds.: Sengers, J.V.; Kayser, R.F.; Peters, C.J.; White, H.J. - Amsterdam: Elsevier Science, **2000**.-P. 589-749.
- [14] Nagarajan, R. Micellization of binary surfactant mixtures: theory // In "Mixed surfactant systems". Eds.: Holland, P.M.; Rubingh, D.N. -Washington DC: American Chemical Society, **1992**. -P. 54-95.
- [15] Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. Theory of surfactant self-assembly: a predictive molecular thermodynamic approach. *Langmuir*. **1991**, *7*, 2934-2969.
- [16] Puvvada, S.; Blankschtein, D. Molecular-thermodynamic approach to predict micellization, phase behavior and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 3710-3724.
- [17] Yuet, P.K.; Blankschtein, D. Molecular-thermodynamic modeling of mixed cationic/anionic vesicles. *Langmuir*. **1996**, *12*, 3802-3818.
- [18] Danino, D. Cryo-TEM of soft molecular assemblies. *Current opinion in colloid & interface science*. **2012**, *17*, 316-329.
- [19] Kakehashi, R.; Karlsson, G.; Almgren, M. Stomatosomes, blastula vesicles and bilayer disks: morphological richness of structures formed in dilute aqueous mixtures of a cationic and an anionic surfactant. *J. of Colloid and Interface Science*. **2009**, *331*, 484-493.
- [20] Danino, D.; Bernheim-Groswasser, A.; Talmon, Y. Digital cryogenic transmission electron microscopy: an advanced tool for direct imaging of complex fluids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2001**, *183-185*, 113-122.
- [21] Cui, H.; Chen, Z.; Wooley, K.L.; Pochan, D.J. Origins of toroidal micelle formation through charged triblock copolymer self-assembly. *Soft Matter*. **2009**, *5*, 1269-1278.

- [22] Nieh, M.-P.; Raghunathan, V.A.; Pabst, G.; Harroun, T.; Nagashima, K.; Morales, H.; Katsaras, J.; Macdonald, P. Temperature driven annealing of perforations in bicellar model membranes. *Langmuir*. **2011**, *27*, 4838-4847.
- [23] Mohammed, A.; Miller, A.F.; Saiani, A. 3D networks from self-assembling ionic-complementary octa-peptides. *Macromolecular Symposia*. **2007**, *251*, 88-95.
- [24] Wang, S.; Larson, R.G. Water channel formation and ion transport in linear and branched lipid bilayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7251-7262.
- [25] Lin, C.-M.; Chang, G.-P.; Tsao, H.-K.; Sheng, Y.-J. Solubilization mechanism of vesicles by surfactants: effect of hydrophobicity. *The Journal of Chemical Physics*. **2011**, *135*, 045102-1 - 045102-10.
- [26] Lieber, M. R.; Steck, T. L. A description of the holes in human erythrocyte membrane ghosts. *J. of Biological Chemistry*. **1982**, *257*, 11651-11659.
- [27] Fošnarič, M.; Kralj-Iglič, V.; Bohinc, K.; Iglič, A.; May, S. Stabilization of pores in lipid bilayers by anisotropic inclusions. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 12519-12526.
- [28] Betterton, M.D.; Brenner, M.P. Electrostatic edge instability of lipid membranes. *Phys. Rev. Letters*. **1999**, *82*, 1598-1601.
- [29] Tanford, C. Theory of micelle formation in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 2469-2479.
- [30] Tanford, C. The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes. - 2nd ed. -New York: Wiley, 1980.
- [31] Israelachvili, J.N.; Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. **1976**, *72*, 1525-1568.
- [32] Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. Micelles, Vesicles and Microemulsions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. **1981**, *77*, 601-629.

- [33] Israelachvili, J.N.; Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. Theory of self-assembly of lipid bilayers and vesicles. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA). Biomembranes*. **1977**, 470, 185-201.
- [34] Iyer, J.; Blankstein, D. Molecular-thermodynamic framework to predict the micellization behaviour of mixtures of fluorocarbon-based and hydrocarbon-based surfactants. *The Journal of Physical Chemistry B*. **2014**, 118, 2377-2388.
- [35] Andelman, D. Introduction to electrostatics in soft and biological matter in *Soft condensed matter physics in molecular and cell biology* ed. Poon, W.C.K., Andelman, D., Taylor & Francis, 2006, 97-122 (chapter 6)
- [36] Андреев, В.А.; Власов, А.Ю.; Смирнова, Н.А. Анализ приближений для электростатического вклада в энергию Гиббса мицеллообразования. *ЖФХ*. **2006**, 80, 39-44.
- [37] Derjaguin, B.V. On the repulsive forces between charged colloid particles and on the theory of slow coagulation and stability of lyophobic sols. *Trans. Faraday Soc.* **1940**, 35, 203-215.
- [38] Дерягин, Б.В. Устойчивость коллоидных систем (теоретический аспект). *Успехи химии*. **1979**, 48, 675-721.
- [39] Victorov, A.; Radke, C.; Prausnitz, J. Molecular thermodynamics for swelling of a mesoscopic ionomer gel in 1:1 salt solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 264-278.
- [40] Victorov, A.I. Effect on morphology of a swollen ionomer gel on its salt uptake. *Fluid Phase Equilibria*. **2006**, 241, 334-343.
- [41] Victorov, A.I. A simplified molecular-thermodynamic model of a microphase-separated ionic gel swollen in salt solution. *Fluid Phase Equilibria*. **2005**, 227, 9-17.
- [42] Андреев В.А. Моделирование образования, роста и ветвления мицеллярных агрегатов в растворах ионных поверхностно-активных веществ: дисс. к.х.н., Санкт-Петербургский гос. университет, СПб, 2006.

- [43] Andreev, V.A.; Victorov, A.I. Molecular thermodynamics for micellar branching in solutions of ionic surfactants. *Langmuir*. **2006**, *22*, 8298-8310.
- [44] May, S.; Ben-Shaul, A. Molecular packing in cylindrical micelles, in: Zana, R.; Kaler, E.W. (Eds.) *Giant Micelles: Properties and Applications*, **2007**, pp. 41-79.
- [45] Likhtman, A.E.; Semenov, A.N. Stability of the OBDD structure for diblock copolymer melts in the strong segregation limit. *Macromolecules*. **1994**, *27*, 3103-3106.
- [46] Emelyanova, K.; Gotlib, I.; Shishkina, A.; Voznesenskiy, M.; Victorov, A. Molecular thermodynamic modeling of self-assembly into branches and spatial networks in solution. *J. of Chem. And Eng. Data*. **2016**, *61*, 4013–4022.
- [47] Hildebrand, F.B. *Advanced calculus for applications*. 2-nd ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1976, 733 p. (p. 268, problem 102).

Приложение

А. Вывод формулы для электростатического потенциала перфорации

Мы получили формулу для электростатического потенциала (ур. 6), предложенную в работах [27, 28].

Линеаризованное уравнение Пуассона-Больцмана в цилиндрических координатах записывается по формуле (1). Будем искать его решение в форме (2):

$$\nabla^2 U = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \frac{d^2 U}{dz^2} = \kappa_D^2 U \quad (1)$$

$$U = A(z) + B(z)C(r) \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 A(z)}{\partial z^2} + C(r) \frac{\partial^2 B(z)}{\partial z^2} \quad (3)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = \frac{1}{r} B(z) \frac{\partial C(r)}{\partial r} + B(z) \frac{\partial^2 C(r)}{\partial r^2} \quad (4)$$

Сложив уравнения (3) и (4), мы должны получить $\kappa_D^2 A(z) + \kappa_D^2 B(z)C(r)$:

$$\frac{1}{r} B(z) \frac{\partial C(r)}{\partial r} + B(z) \frac{\partial^2 C(r)}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 A(z)}{\partial z^2} + C(r) \frac{\partial^2 B(z)}{\partial z^2} = \kappa_D^2 A(z) + \kappa_D^2 B(z)C(r) \quad (5)$$

Предположим, что $\frac{\partial^2 A(z)}{\partial z^2} = \kappa_D^2 A(z)$ - решение для плоскости, а остальные члены в уравнении (5) описывают перфорацию.

$$\frac{1}{r} B(z) \frac{\partial C(r)}{\partial r} + B(z) \frac{\partial^2 C(r)}{\partial r^2} + C(r) \frac{\partial^2 B(z)}{\partial z^2} = \kappa_D^2 B(z)C(r) \quad (6).$$

Разделив (6) на произведение $B(z)C(r)$, мы провели разделение переменных и ввели k , константу разделения.

$$\begin{cases} \frac{1}{rC(r)} \frac{\partial C(r)}{\partial r} + \frac{1}{C(r)} \frac{\partial^2 C(r)}{\partial r^2} = -k^2 \\ \frac{1}{B(z)} \frac{\partial^2 B(z)}{\partial z^2} = k^2 + \kappa_D^2 \end{cases} \quad (7)$$

Уравнение по z - стандартное дифференциальное уравнение вида $\frac{\partial^2 B}{\partial z^2} = m^2 B(z)$ с общим решением $c_1 e^{-mz} + c_2 e^{mz}$, $m = \sqrt{\kappa_D^2 + k^2}$. Чтобы потенциал не разрастался при $z \rightarrow \infty$, $c_2 = 0$. c_1 определим позже из граничных условий на полное уравнение для потенциала.

Рассмотрим теперь радиальную зависимость, домножив первое уравнение системы (7) на $C(r)$:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial C(r)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C(r)}{\partial r^2} + k^2 C(r) = 0 \quad (8)$$

(8) - уравнение Бесселя, общее решение которого записывается в форме (9):

$$C(r) = C_1 J_0(kr) + C_2 Y_0(kr) \quad (9),$$

где J_0 , Y_0 - функции Бесселя 1-го и 2-го рода, соответственно. Y_0 расходится при $r = 0$, поэтому выберем $C_2 = 0$. Тогда решение (8) даст (10).

$$C(r) = C_1 J_0(kr) \quad (10)$$

Видно, что C_1 и c_1 зависят от выбора константы разделения k . Объединим их в общую константу $D_k = C_{1k} c_{1k}$.

Учитывая, что нам нужно получить значение потенциала при непрерывном спектре значений k , решение будет включать интегрирование по k (11).

$$U = A(z) - \int_0^\infty D_k J_0(kr) e^{\sqrt{\kappa_D^2 + k^2} z} dk \quad (11)$$

Теперь введем граничные условия: производная $(\frac{\partial U}{\partial z})_{z=0}$ всюду на заряженной плоскости должна по теореме Гаусса иметь значение $-t$, где t - поверхностная плотность заряда. Общее решение для плоскости $A(z) = t e^{-\kappa_D z}$. Внутри поры $(\frac{\partial U}{\partial z})_{z=0} = 0$. Для этого интеграл в выражении (11) должен равняться $-t \kappa_D$. Мы получаем интегральное уравнение вида (12).

$$-\int_0^{\infty} D_k \sqrt{\kappa_D^2 + k^2} J_0(kr) dk = \begin{cases} t\kappa_D, & 0 < r < a \\ 0 & r > a \end{cases} \quad (12),$$

где a - радиус поры. Уравнение (12) имеет решение (13):

$$D_k = \frac{ta\kappa_D J_1(ka)}{\sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} \quad (13)$$

Убедимся в правильности решения (13). Похожая задача рассматривается в [47] на стр. 268.

Выполним преобразование Ханкеля (ур. 14):

$$B_p[f(x)] = \int_0^{\infty} xf(x)J_p(ux)dx = \hat{f}(u) \quad (14)$$

Обратное преобразование Ханкеля определяется по формуле (15):

$$f(x) = \int_0^{\infty} u\hat{f}(u)J_p(ux)du \quad (15)$$

Покажем сначала, что для ступенчатой функции $f(x) = \begin{cases} x^p, & 0 < x < a \\ 0, & a < x < \infty \end{cases}$ выполняется соотношение (16):

$$B_p[x^p] = \frac{1}{u} a^{p+1} J_{p+1}(au) \quad (16)$$

$$\begin{aligned} B_p[x^p] &= \int_0^{\infty} xf(x)J_p(ux)dx = \int_0^{\infty} x^{p+1}J_p(ux)dx = \int_0^{\phi_2} \frac{(ux)^{p+1}J_p(ux)d(ux)}{u^{p+2}} = \frac{(ux)^{p+1}J_{p+1}(ux)}{u^{p+2}} \Big|_0^{\phi_2} = \\ &= \frac{(au)^{p+1}J_{p+1}(au)}{u^{p+2}} \end{aligned} \quad (17)$$

При выводе формулы (17) использовалось выражение для производной:

$$\frac{d}{dx}[x^{p+1}J_{p+1}] = x^{p+1}J_p. \quad \text{Выразим } J_{p+1}(au) \text{ через преобразование Ханкеля:}$$

$J_{p+1}(au) = B_p[x^p]ua^{-(p+1)}$. Подставим определение преобразования Ханкеля (14):

$$J_{p+1}(au) = ua^{-(p+1)} \int_0^\infty x^{p+1} J_p(ux) dx \quad (18)$$

. Вычислим интеграл Ω (19):

$$\Omega = \int_0^\infty J_{p+1}(au) J_p(ux) du \quad (19)$$

Для этого подставим в (ур. 19) выражение для $J_{p+1}(au)$ из формулы (18); чтобы различать переменные, введем t :

$$\Omega = a^{-(p+1)} \int_0^\infty du J_p(ux) u \int_0^\infty t^{p+1} J_p(ut) dt = a^{-(p+1)} \int_0^\infty \int_0^\infty ut J_p(ux) J_p(ut) f(t) du dt = a^{p+1} f(x) \quad (20)$$

В результате мы получили (ур. 21):

$$\Omega = \begin{cases} \frac{1}{a} \left(\frac{x}{a}\right)^p, & 0 < x < a \\ \frac{1}{2a} \left(\frac{x}{a}\right)^p, & x = a \\ 0, & a < x < \infty \end{cases} \quad (21)$$

В частном случае при $p = 0$ мы получаем формулу (22).

$$\int_0^\infty J_{p+1}(au) J_p(xu) du = \begin{cases} \frac{1}{a} \left(\frac{x}{a}\right)^p, & 0 < x < a \\ \frac{1}{2a} \left(\frac{x}{a}\right)^p, & x = a \\ 0, & a < x < \infty \end{cases} \quad (22)$$

При переходе от (ур. 21) к (ур. 22) использовалось соотношение (23):

$$f(x) = \int_0^\infty \int_0^\infty ut f(t) J_p(ut) J_p(ux) du dt = \int_0^\infty f(t) \left\{ \int_0^\infty tu J_p(ut) J_p(ux) du \right\} dt \quad (23),$$

где интеграл в фигурных скобках - дельта-функция $\delta(t-x)$.

Убедившись в правильности (ур. 13), мы получили итоговое уравнение для потенциала перфорации в бислое (24):

$$U(r, z) = te^{-\kappa_D z} - tc\kappa_D \int_0^{\infty} \frac{J_0(kr)J_1(kc)}{\sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} e^{-z\sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} dk \quad (24)$$

Б. Вывод формулы для электростатического вклада в свободную энергию

Потенциал для перфорации записан как разность потенциала бесконечной заряженной плоскости (ур. 1) и заряженного диска радиуса r (ур. 2):

$$\phi_{\infty}(z) = \frac{\sigma}{\varepsilon_w \varepsilon_0 \kappa_D} e^{-\kappa_D z} \quad (1)$$

$$\phi_0(x, z) = \frac{\sigma r}{\varepsilon_w \varepsilon_0} \int_0^{\infty} \frac{J_0(kx) J_1(kr)}{\sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} e^{-z \sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} dk \quad (2)$$

Получим выражение для электростатического вклада в свободную энергию перфорации (ур. 3).

$$g_{ion} = \int ds \int_0^{\sigma} \phi(x, z) d\sigma \quad (3)$$

Рассмотрим вначале часть, связанную с плоскостью. $\sigma = f(x, 0) = const$ по всей поверхности плоскости. $\phi(x, z) = \sigma \cdot f(x, z)$. Часть электростатической свободной энергии, связанная с плоскостью запишется по формуле (4):

$$U_{pl} = \frac{\sigma^2}{2} \int_0^{\infty} f(x, z=0) x dx \int_0^{2\pi} ds = \frac{\sigma^2}{2} \frac{2\pi x^2}{2} f(x, z=0) = \frac{\sigma}{2} s \phi_{\infty}(z=0) = \frac{\sigma^2 \pi x^2}{2 \varepsilon_w \varepsilon_0 \kappa_D} \quad (4)$$

Рассмотрим теперь часть, связанную с плоскостью с порой радиуса r :

$$\sigma(x, z=0) \text{ меняется скачком: } \sigma(x) = \begin{cases} 0, & x < r \\ \sigma, & x > r \end{cases}. \text{ Тогда } \int ds \phi(x, z=0) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_r^{\infty} \phi(x, z=0) x dx.$$

Беря интегралы по σ , имеем:

$$g_{ion} = 2\pi \int_r^{\sigma} \phi_{\infty}(x, z=0) x dx - 2\pi \int_r^{\infty} \phi_0(x, z=0) x dx = \frac{\sigma^2 (\pi x^2 - \pi r^2)}{2 \varepsilon_w \varepsilon_0 \kappa_D} - \frac{2\pi \sigma^2 r}{2 \varepsilon_w \varepsilon_0} \int_r^{\infty} \left\{ \frac{J_0(kx) J_1(kr)}{\sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} dk \right\} x dx$$

Рассмотрим вторую часть, связанную с перфорацией. Здесь $r = const$ - радиус перфорации, x - цилиндрическая координата, k - волновое число. J_0 и J_1 вычисляются при одном и том же k , интегрируются только по x . Этот интеграл:

$\int_r^\infty J_0(kx)xdx = \frac{1}{k^2} \int_r^\infty J_0(kx)kxd(kx)$. Учитывая, что $\frac{\partial y J_1(y)}{\partial y} = y J_0(y)$ имеем

$$\frac{1}{k^2} J_0(kx)kxd(kx) = \frac{1}{k^2} \{kx J_1(kx)\} \Big|_r^{x \rightarrow \infty} \quad \text{Поэтому} \quad -I_{hole} = \int_0^\infty \frac{[J_1(kr)]^2 r dk}{\kappa \sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} = \int_0^\infty \frac{r^2 [J_1(kr)]^2 d(rk)}{r^2 \kappa \sqrt{\kappa_D^2 + k^2}} =$$

$$r^2 \int_0^\infty \frac{[J_1(kr)]^2 d(rk)}{(rk) \sqrt{\kappa_D^2 r^2 + (kr)^2}} = r^2 \int_0^\infty \frac{J_1^2(\xi) d\xi}{\xi \sqrt{(\kappa_D r)^2 + \xi^2}}.$$

Таким образом, мы получили формулу для электростатического вклада в свободную энергию агрегации (ур. 5):

$$g_{ion} = \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_w \varepsilon_0 \kappa_D} (\pi x^2 - \pi r^2) + \frac{\pi \sigma^2 r^3}{\varepsilon_w \varepsilon_0} \int_0^\infty \frac{J_1^2(\xi) d\xi}{\xi \sqrt{(\kappa_D r)^2 + \xi^2}} \quad (5)$$

Избыточная энергия перфорированной плоскости по сравнению с такой же неперфорированной есть $U_{el} = 2(U - U_{pl})$, где множитель 2 учитывает две стороны плоскости. Так мы получаем формулу для энергии, приведенную в статьях [27, 28] (ур. 6):

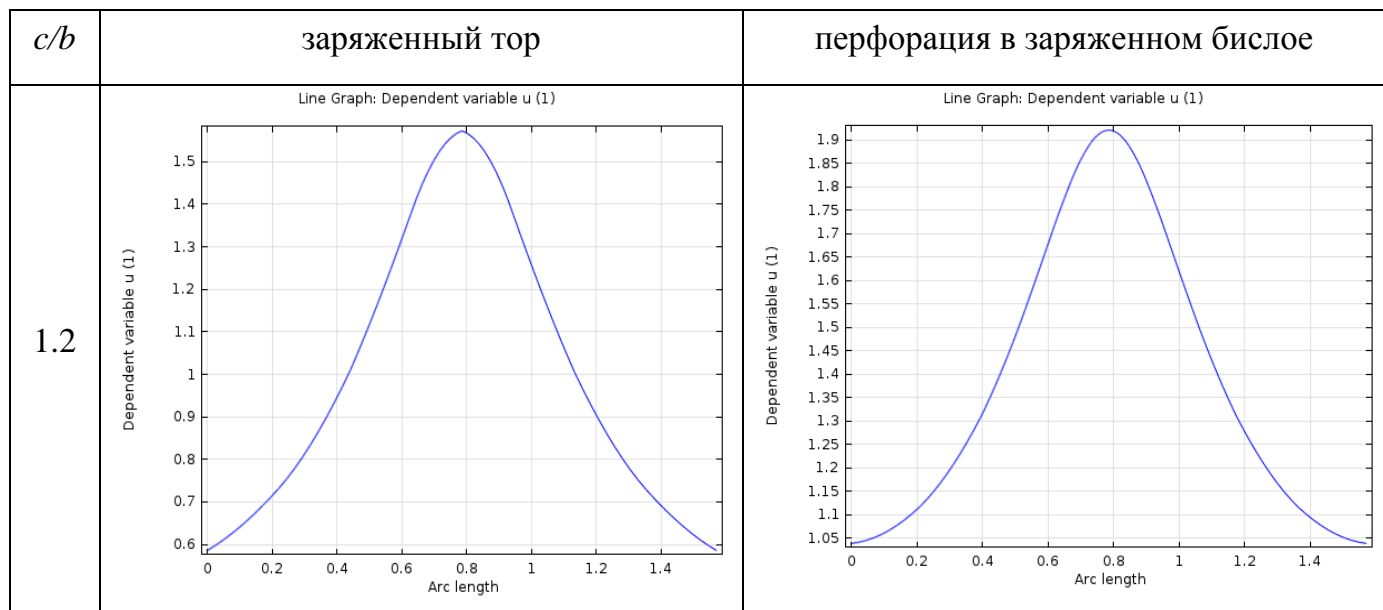
$$g_{ion} = \frac{\sigma^2 \pi r^2}{\varepsilon_w \varepsilon_0 \kappa_D} + \frac{2\pi \sigma^2 r^3}{\varepsilon_w \varepsilon_0} \int_0^\infty \frac{J_1^2(\xi) d\xi}{\xi \sqrt{(\kappa_D r)^2 + \xi^2}} \quad (6)$$

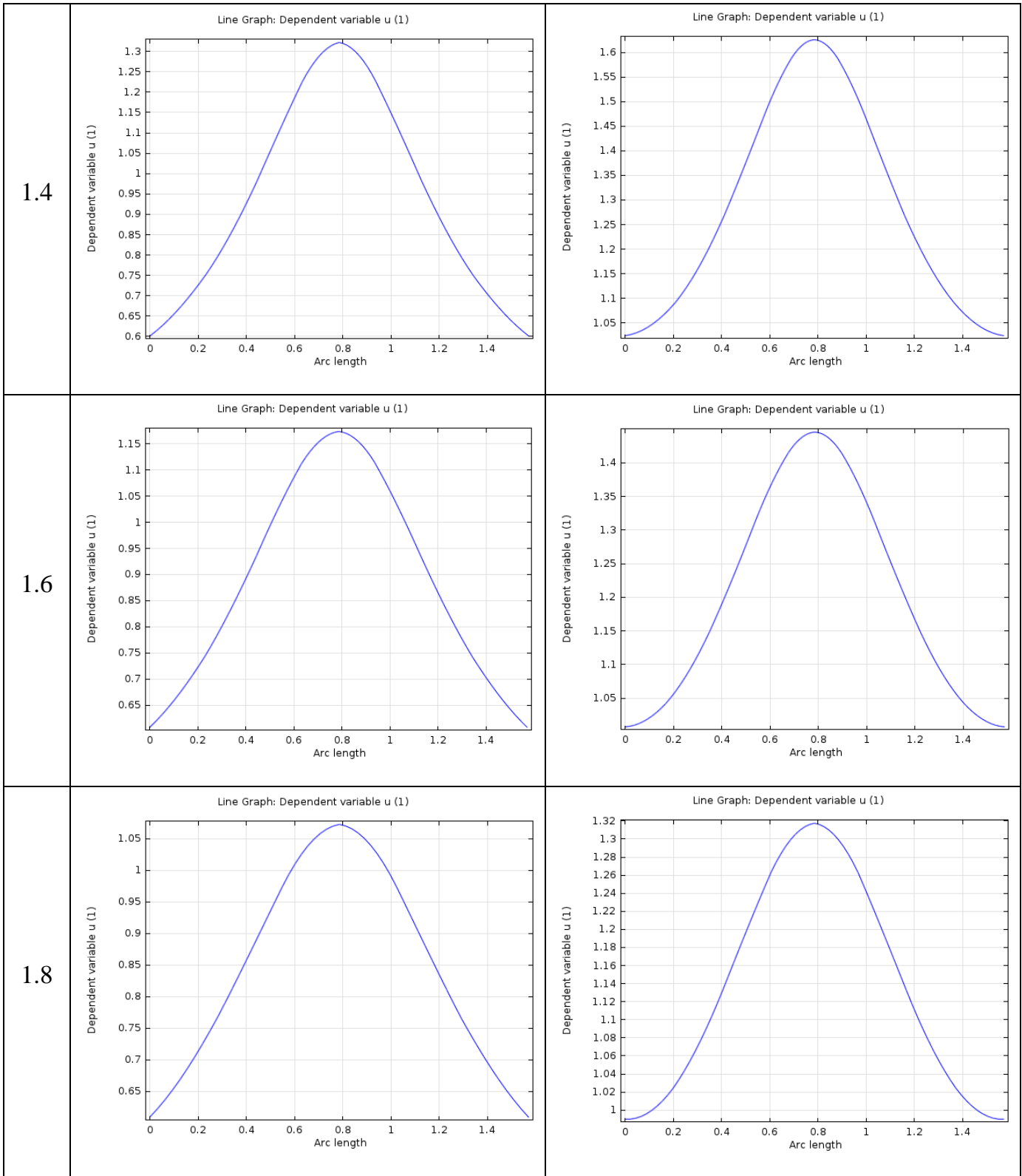
В. Исследование угловой зависимости поверхностного потенциала

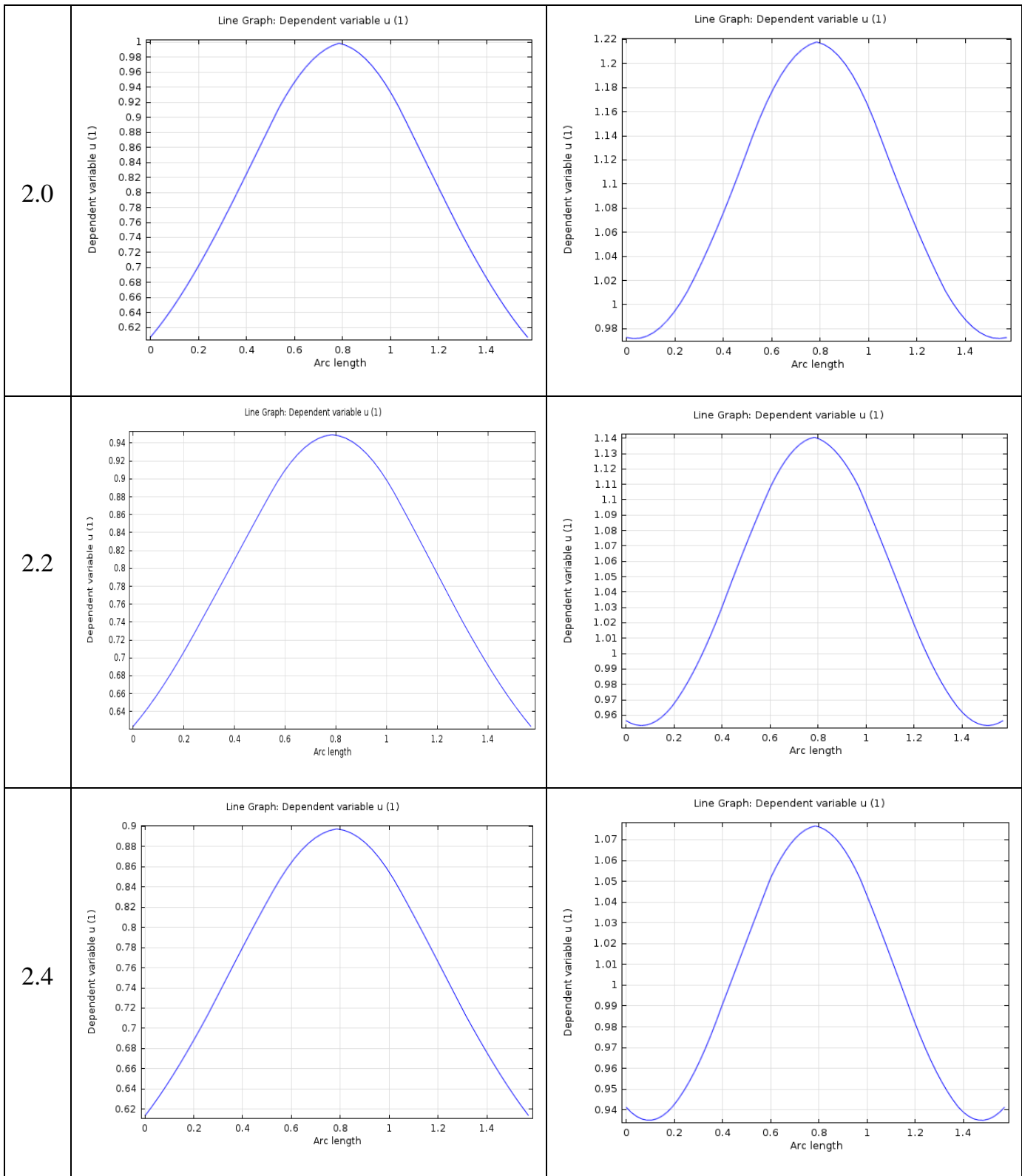
Подробные данные численных расчетов, приведенные ниже показывают, что угловые зависимости поверхностного потенциала для перфораций большого и малого радиусов имеют качественно разный вид. Для пор большого радиуса на форму зависимости оказывает влияние заряженная плоскость.

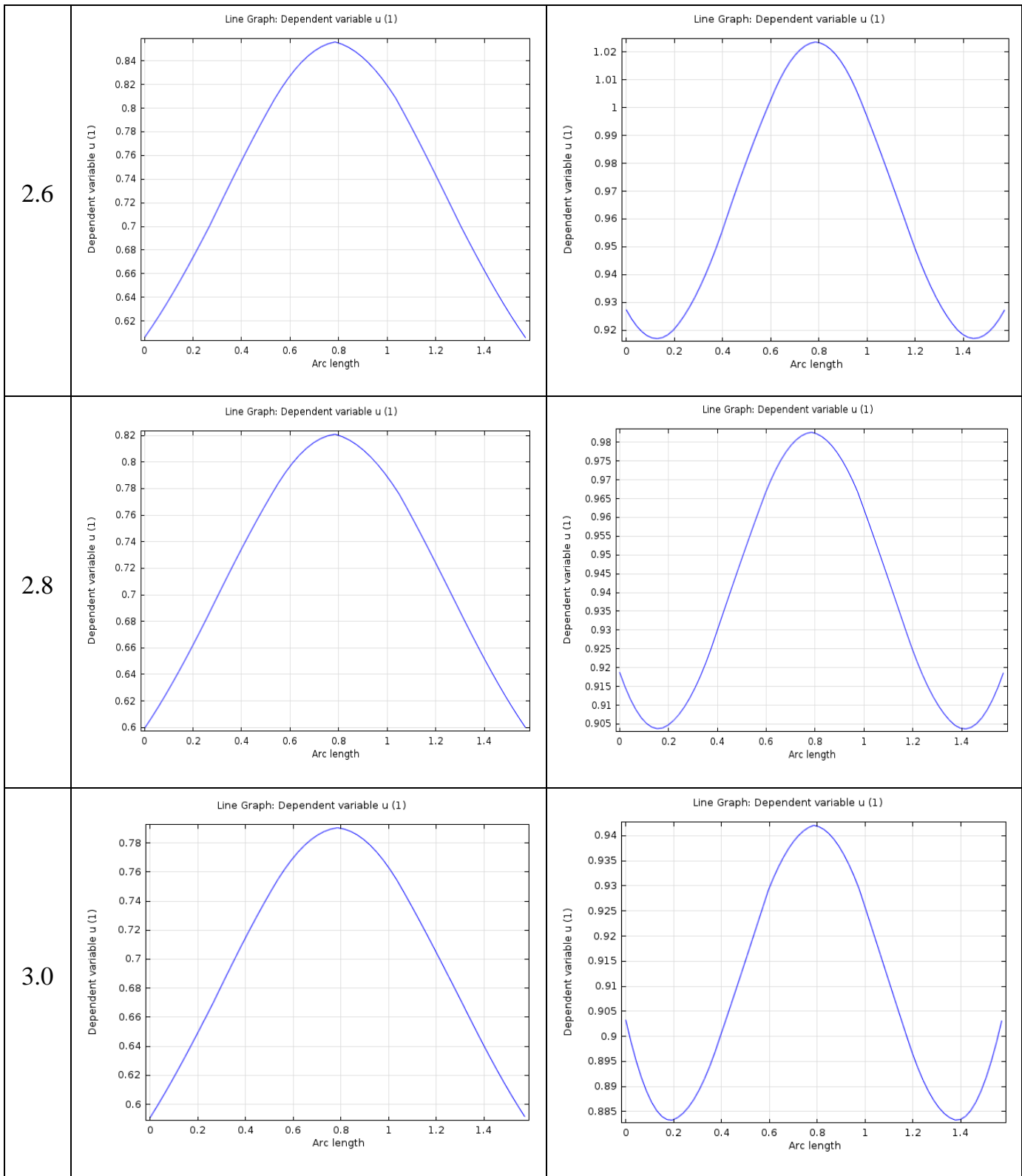
Расчеты были выполнены в программном пакете Comsol Multiphysics 4.3b. В таблицах В.1, В.2 приведены графики угловых зависимостей поверхностного потенциала. По оси абсцисс отложена координата внутренней поверхности тора, вдоль которой угол изменяется от $\pi/2$ до $3\pi/2$. В качестве модельной ячейки был взят куб со стороной $5c$, при $c/b = 12$, сторона куба уменьшалась до $3c$.

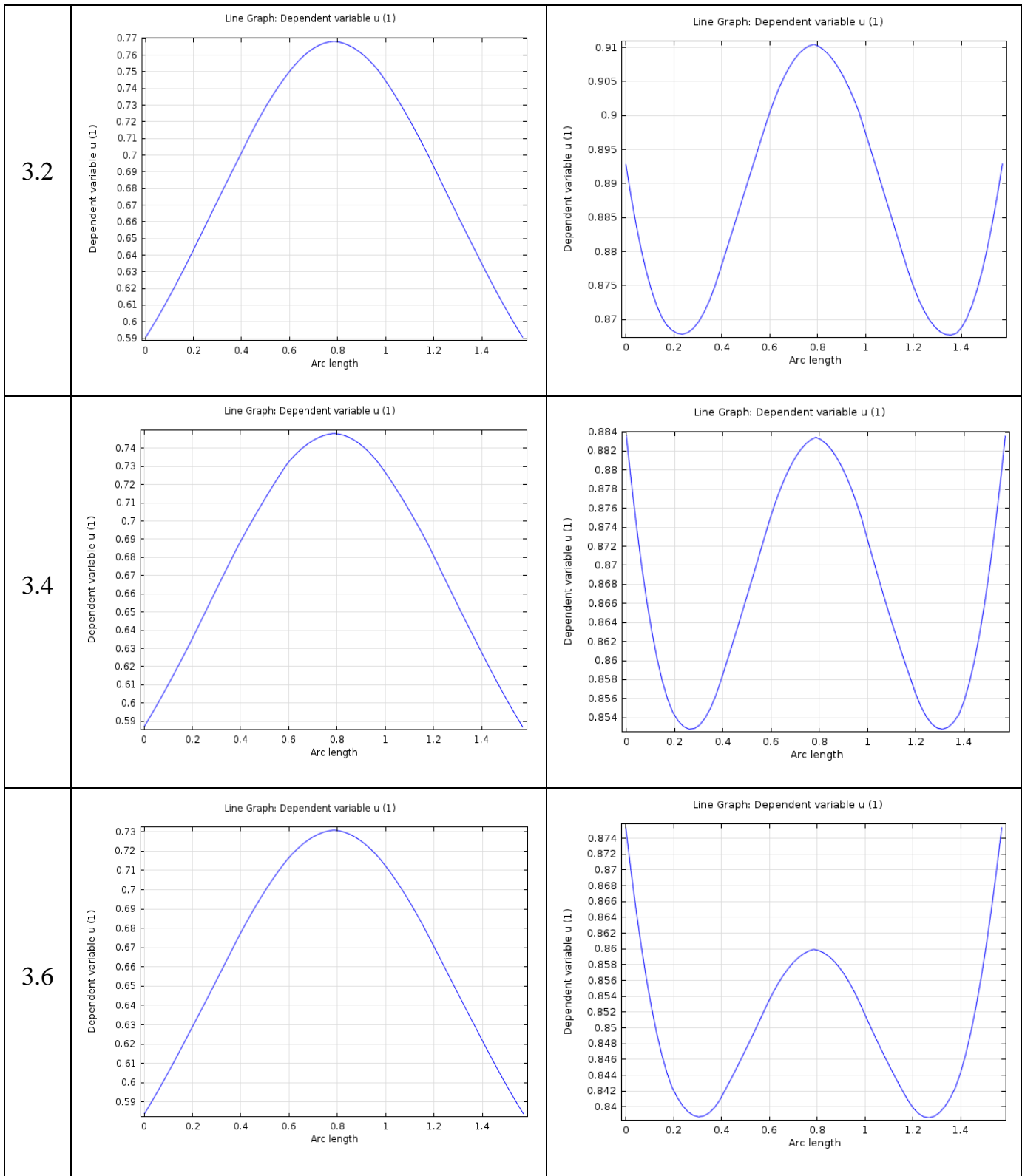
Таблица В.1. Графики угловых зависимостей поверхностного потенциала при различных значениях c/b . Параметры: $t = 1$, $b = 0.5$.

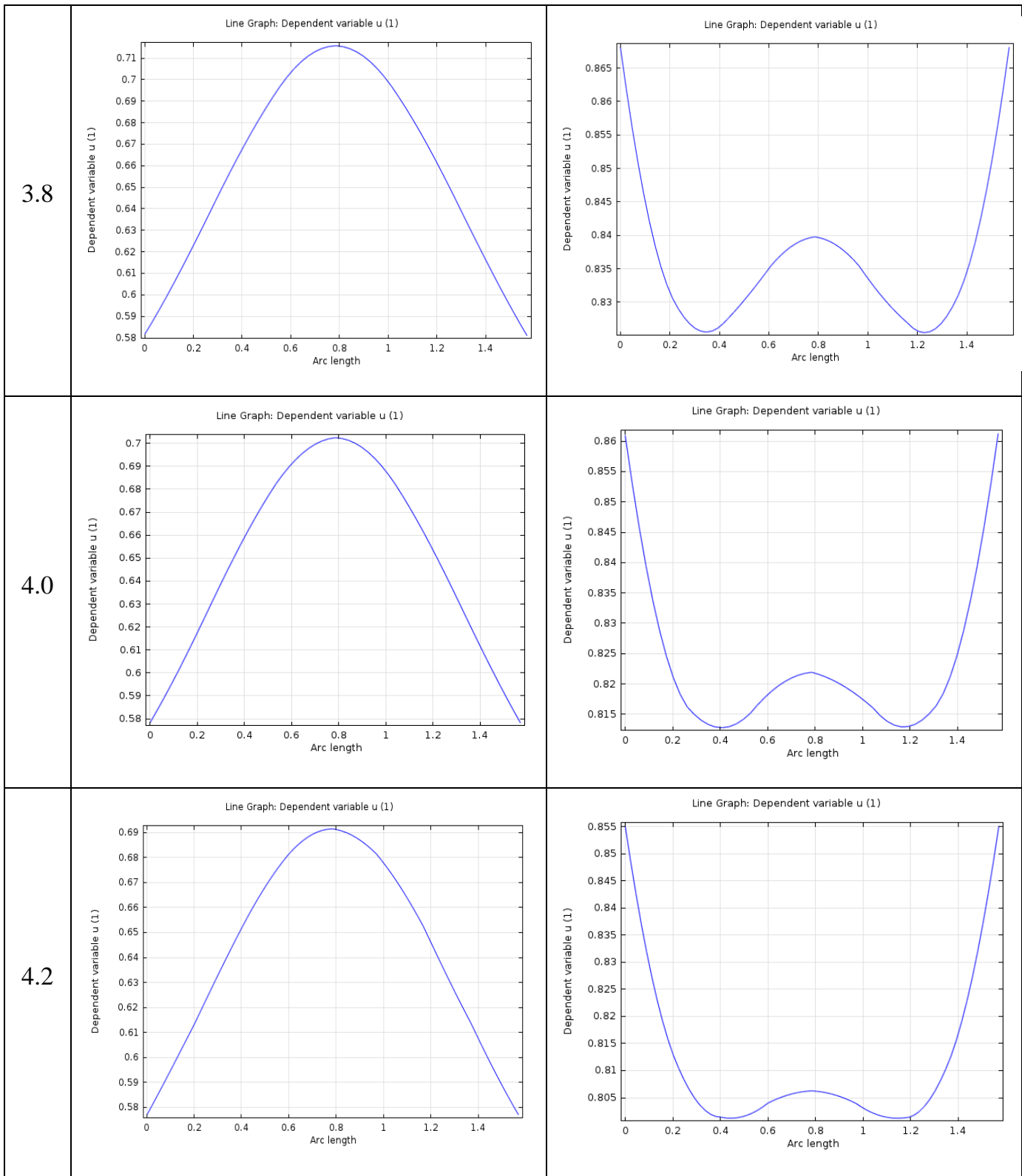


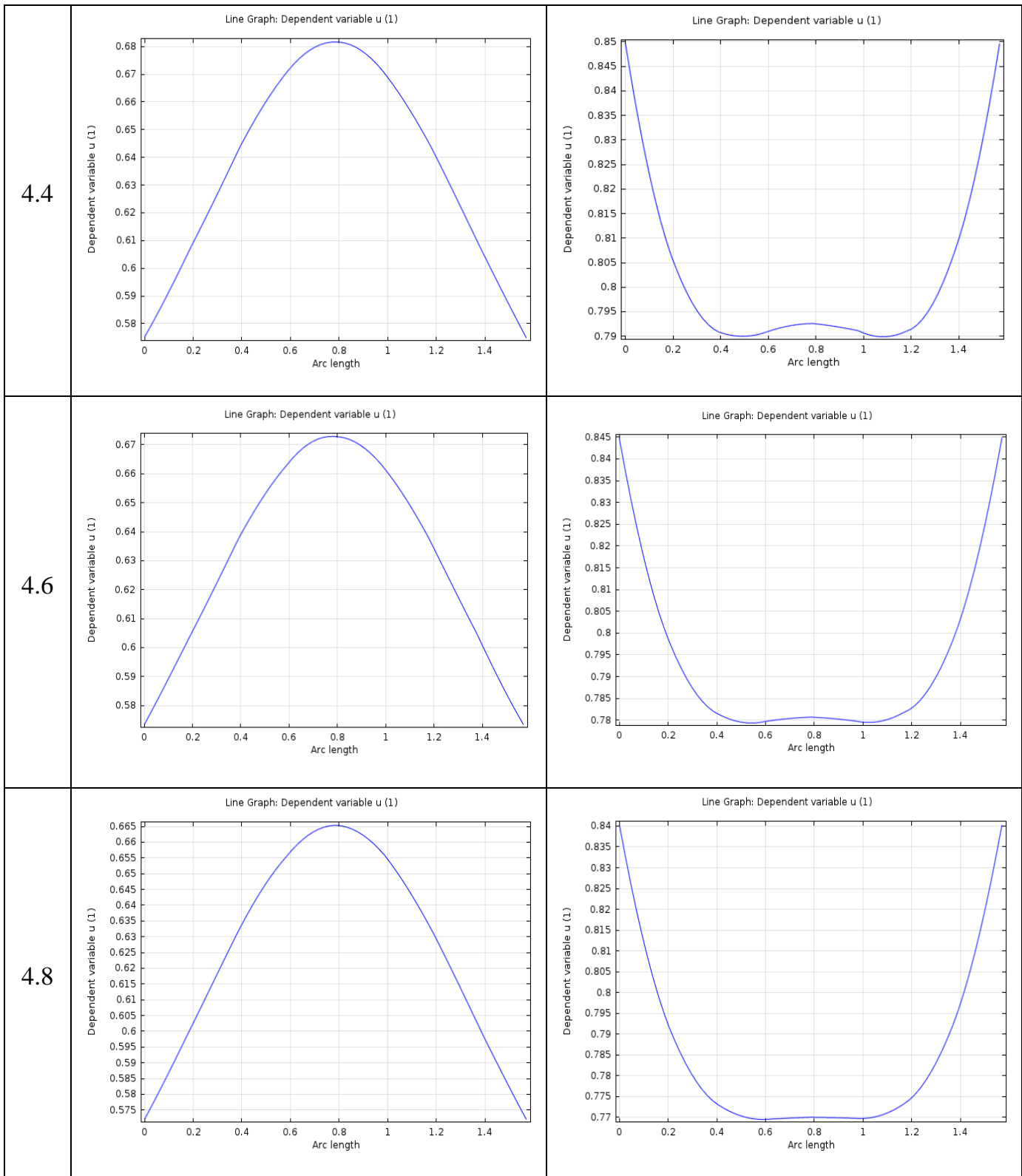












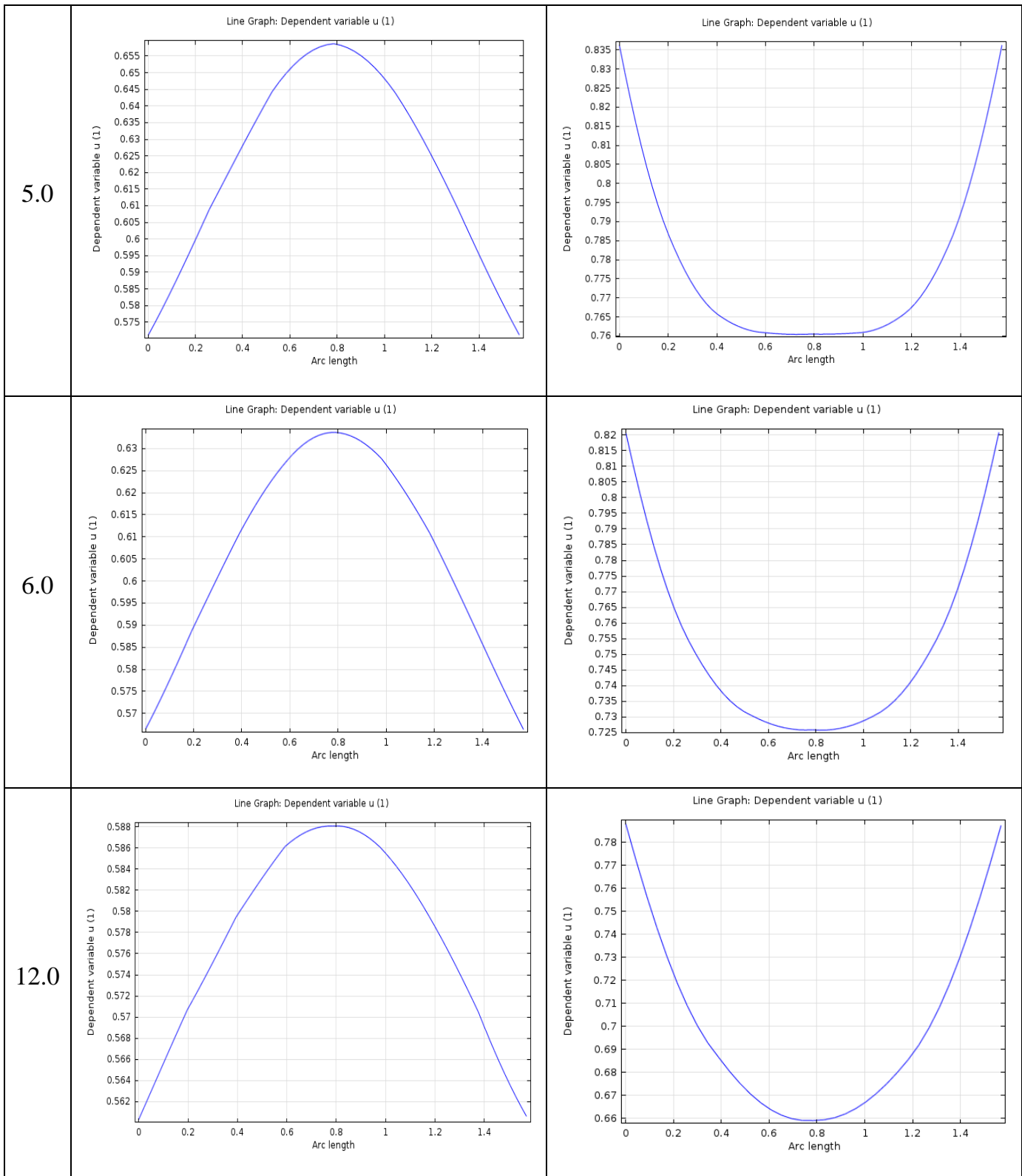
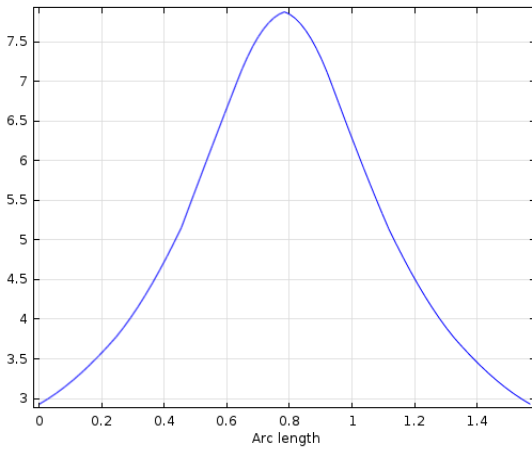
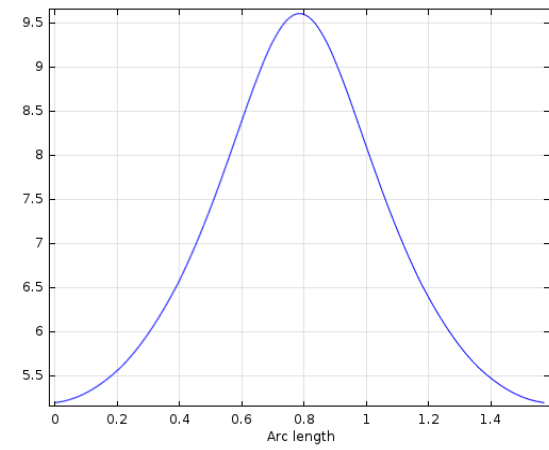
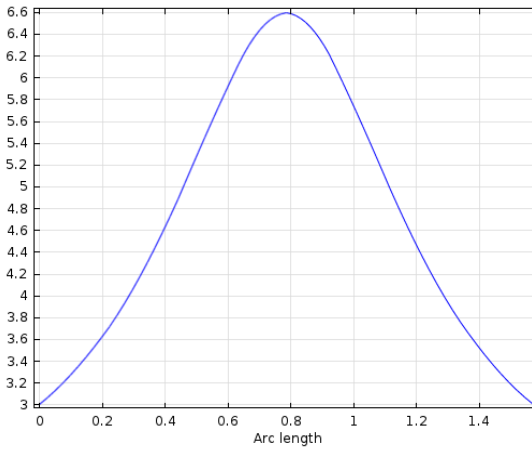
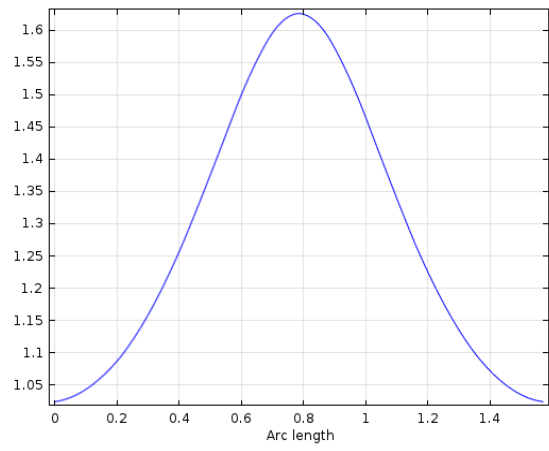
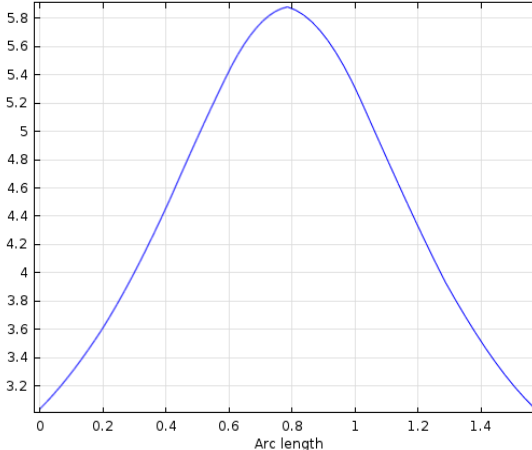
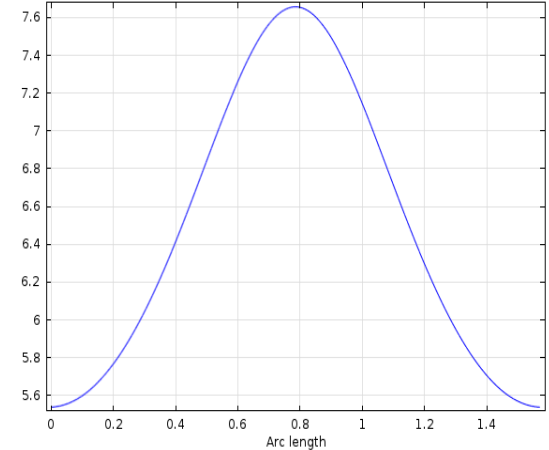
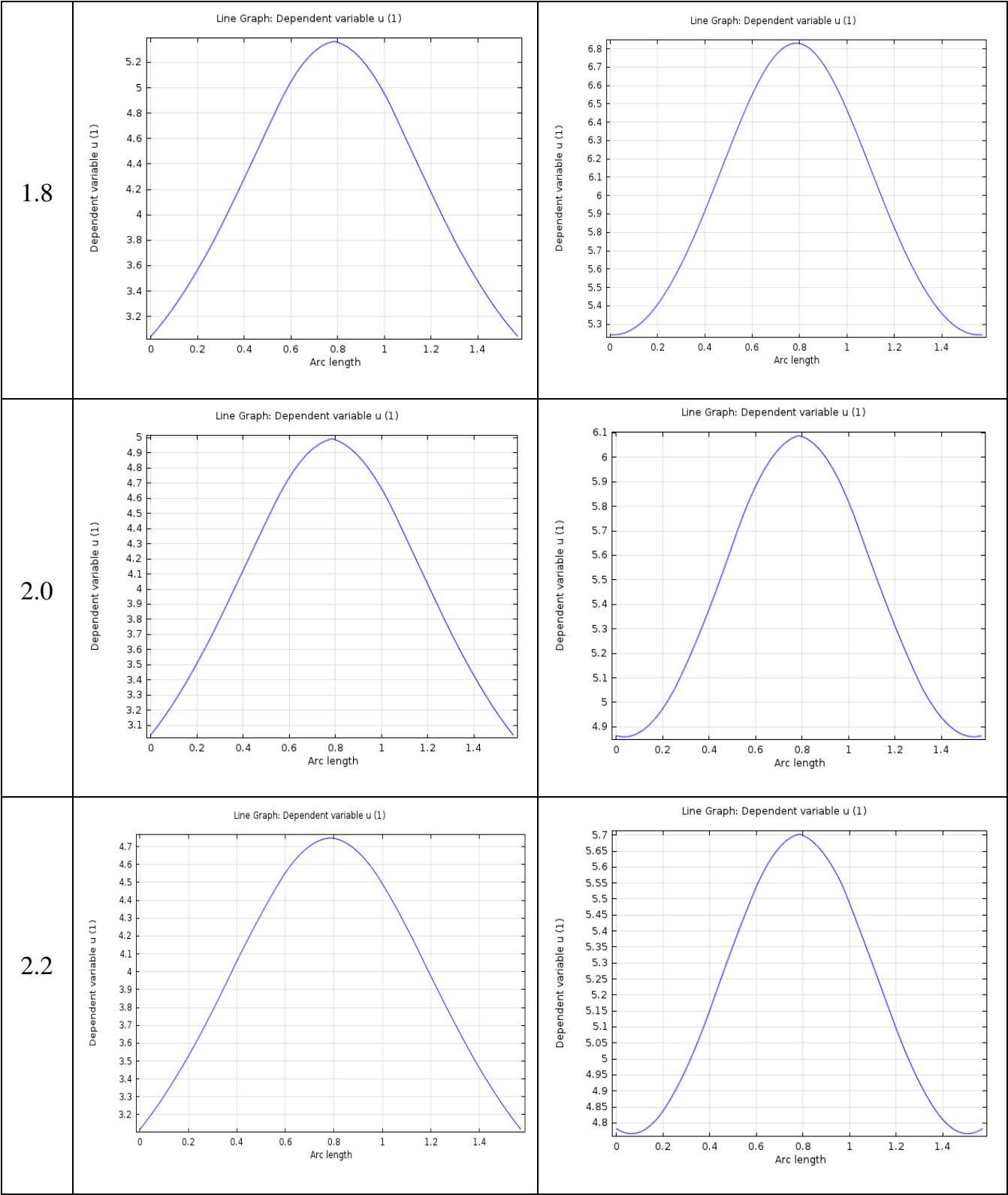
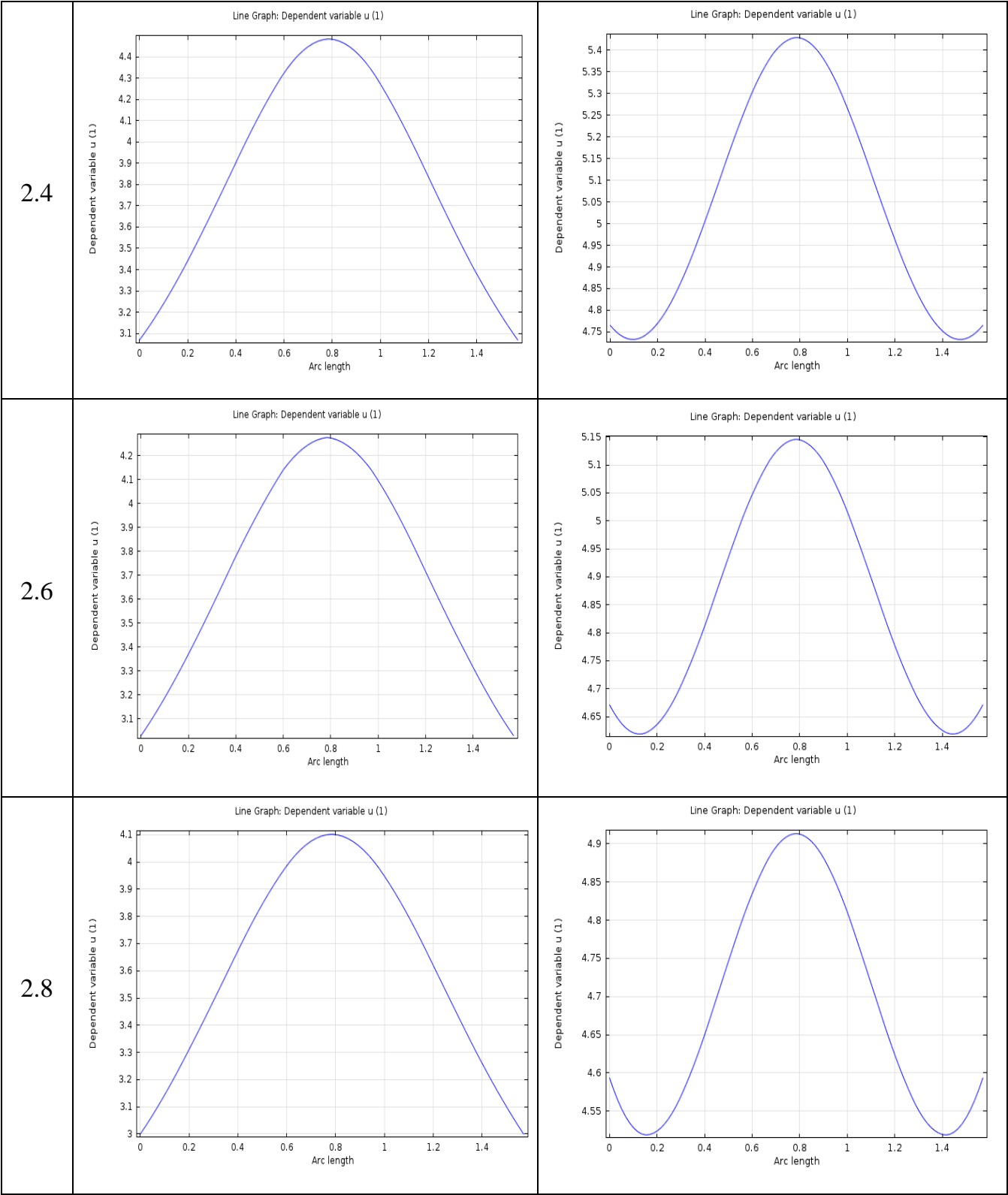
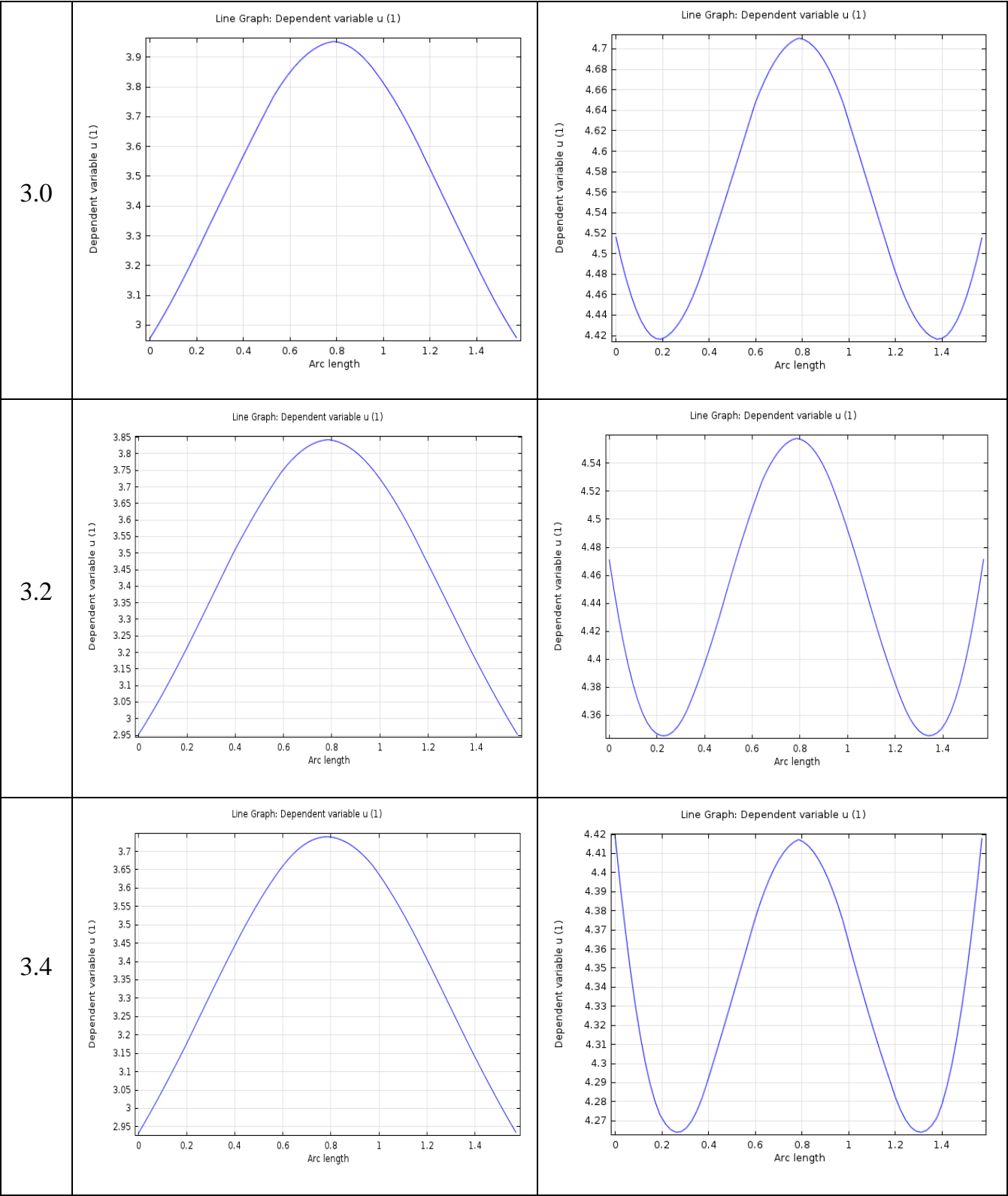


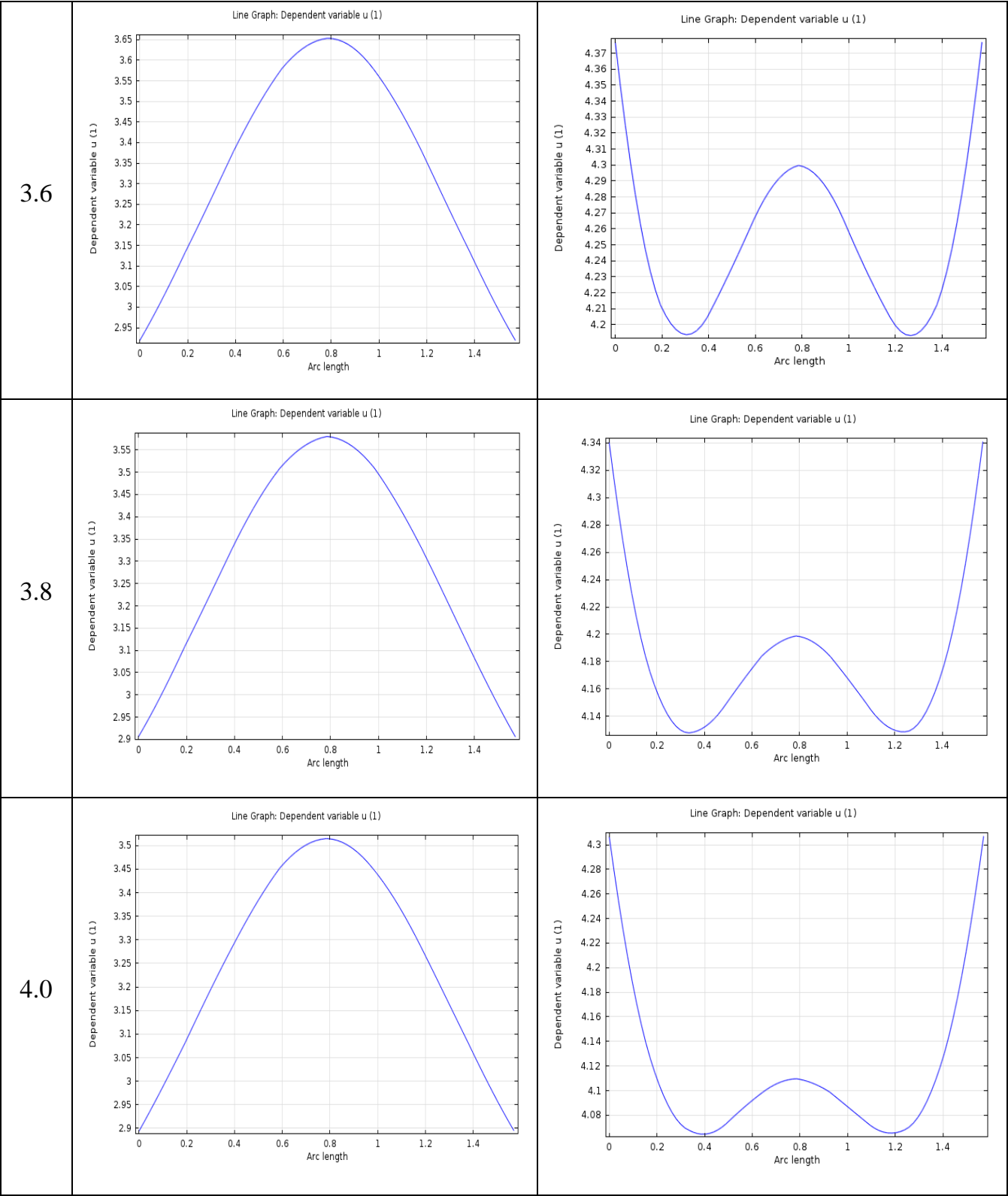
Таблица В.2. Графики угловых зависимостей поверхностного потенциала при различных значениях c/b . Параметры: $t = 5$, $b = 0.5$.

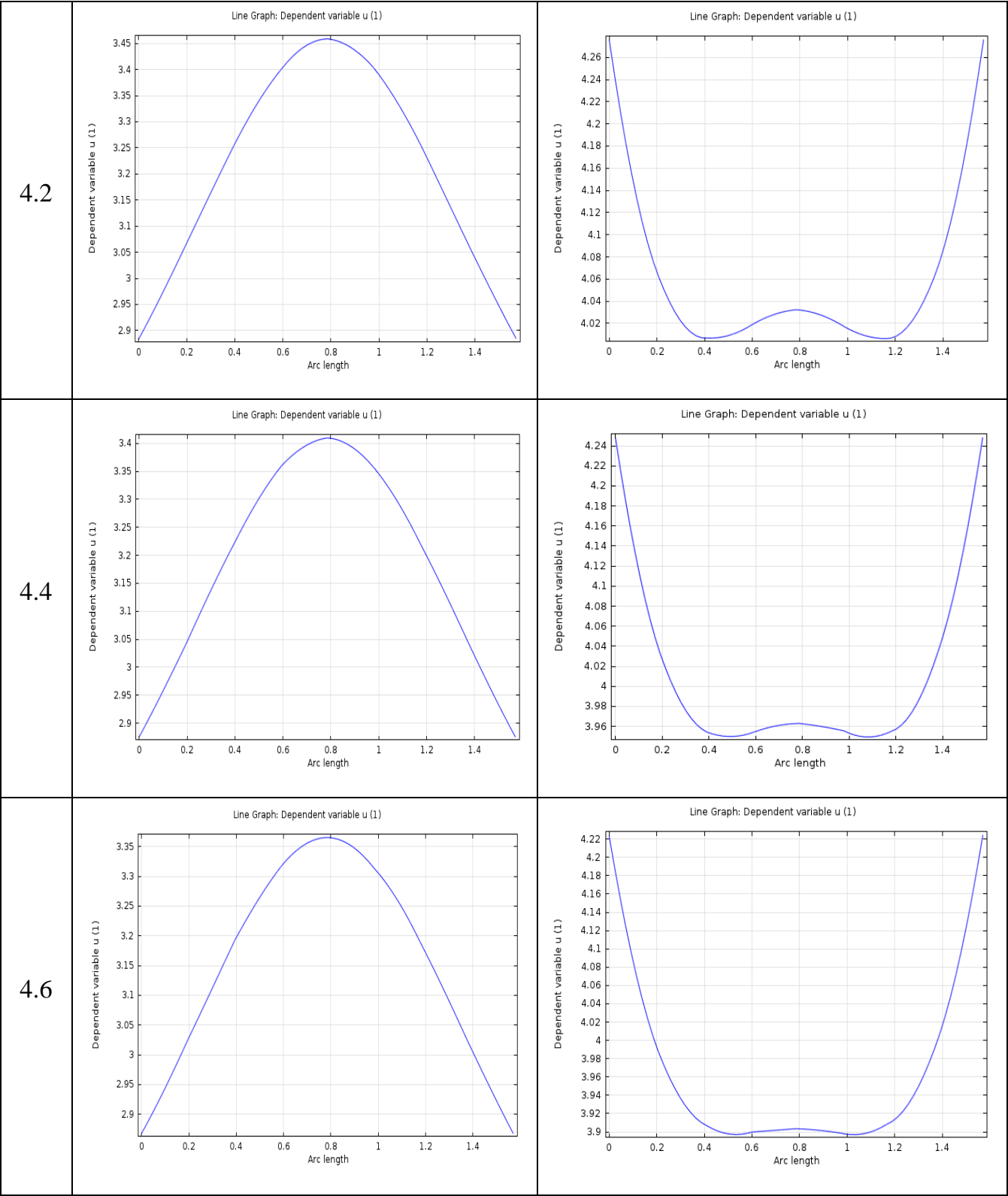
c/b	заряженный тор	перфорация в заряженном бислое
1.2	<p>Line Graph: Dependent variable u (1)</p> 	<p>Line Graph: Dependent variable u (1)</p> 
1.4	<p>Line Graph: Dependent variable u (1)</p> 	<p>Line Graph: Dependent variable u (1)</p> 
1.6	<p>Line Graph: Dependent variable u (1)</p> 	<p>Line Graph: Dependent variable u (1)</p> 

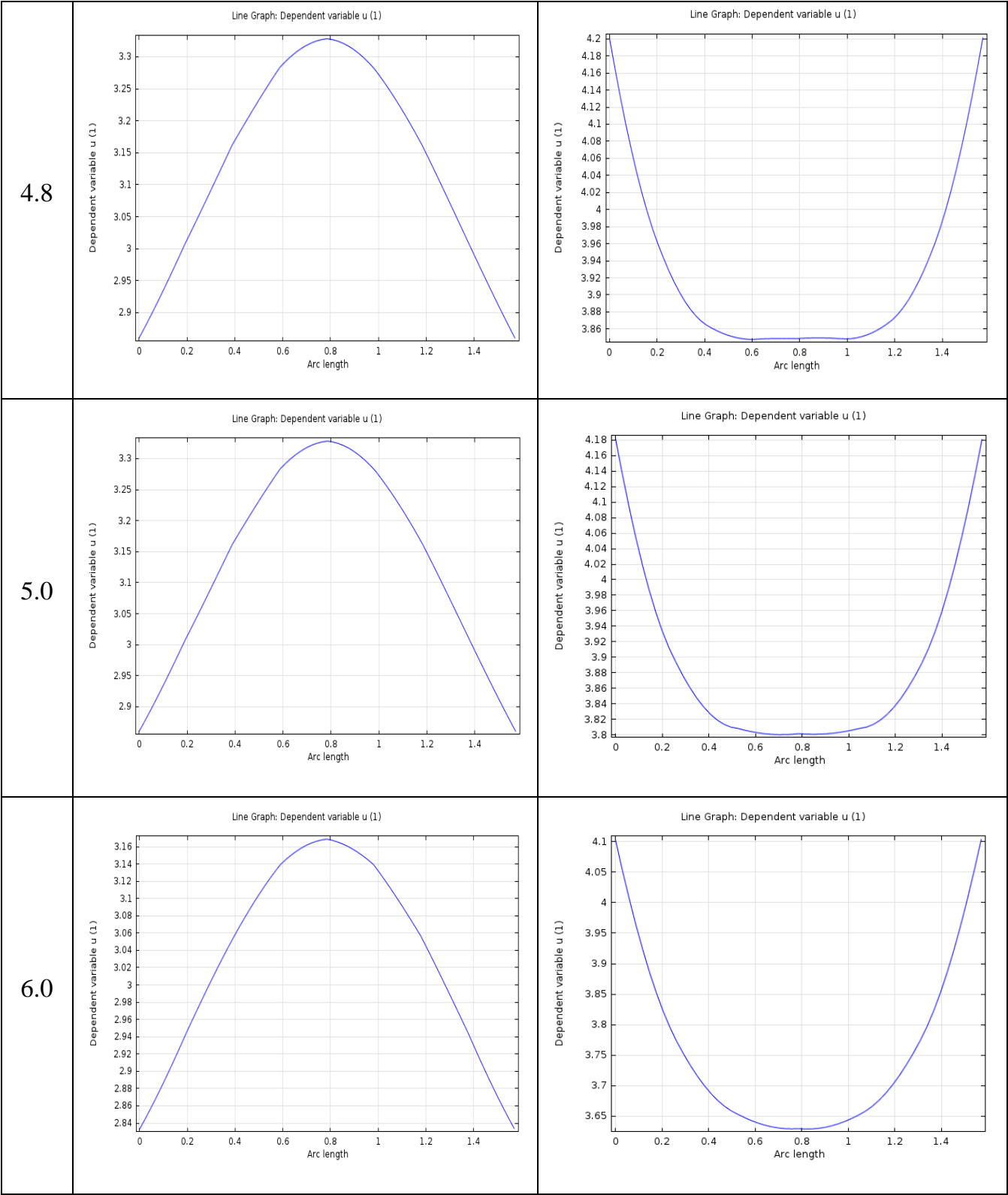












12.0

